

BSPE 00308-512-4

해양동물로부터 추출된 천연물에 관한 연구  
(문헌 중심)

A Study on the Natural Products of Marine Animals

1993. 3.

한국해양연구소

# 提 出 文

韓國海洋研究所長 貴下

본 報告書를 “海洋動物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.

1993 年 3 月 31 日

韓國海洋研究所

共同 研究責任者: 申 宗 憲

鄭 址 馨

研 究 員: 徐 泳 完

白 恩 珠

# 요 약 문

## I. 제 목

해양동물로부터 추출된 천연물에 관한 연구 (문헌중심)

## II. 연구개발의 목적 및 중요성

해양 천연물 화학은 그 역사는 짧으나 급속히 성장하는 분야이다. 이미 3000 이상의 신물질의 구조가 결정되었으며, 의·약학, 화학, 생물학등 여러 관련분야의 연구에 필수적인 정보와 연구수단을 제공하여 이들의 발전에 크게 기여하였다.

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 연구보고서가 존재할 뿐이다. 신물질의 구조결정에 소요되는 막대한 시간과 노력을 고려할 때 기존 물질에 대한 정보는 해양 천연물 연구에 있어서 필수적이다. 또한, 정리되고 정확히 분석된 종설(review)은 천연물 연구 인력의 확보와 교육에도 이용될 것이다.

## III. 연구개발의 내용 및 범위

1. 해양동물의 천연물에 관하여 1991년 이전에 발표된 자료를 수집, 정리 하였다.
2. 해양동물의 2차 대사물질의 특징을 분석하였다.
3. 해양동물의 2차 대사물질의 분포를 파악하였다. 또한 각 문의 대사물질을 구조와 생합성적 기원에 따라 분류하였다.
4. 대표적인 대사물질의 화학적 특성과 생리활성도를 정밀히 분석하였다.

#### IV. 연구개발 결과 및 활용에 관한 건의

1. 해양동물의 천연물에 관한 1500편 이상의 논문을 수집, 정리하였다. 이는 1991년 이전에 보고된 거의 모든 연구 결과를 망라한 것이다. 이들을 대사물질의 생물학적 기원과 생리활성도에 따라 분류하여 데이터 베이스를 작성하였다.
2. 해양동물의 2차 대사물질의 특징을 분석하였고 이를 해양식물과 육상생물의 대사물질과 비교하였다.
3. 해양동물의 각 문에 따르는 천연물의 분포경향을 파악하였다. 또한 해당 생물별로 천연물 연구가 이루어진 속의 분류학적 위치가 조사되었다. 이는 해당 생물에 대한 신물질의 구조적 특징과 생합성적 기원의 추론을 가능하게 하여 신물질의 구조결정에 도움이 될 것이다.
4. 물질의 추출빈도와 구조적 특성 및 생리활성도를 종합하여 1500여 대표물질을 선택하여 이들의 구조 결정방법, 구조적 특징, 화학적 변환, 전합성, 생합성, 생리활성도 및 산업적 응용에 대하여 정밀히 분석하였다.

해양 천연물 연구는 학문적, 산업적 중요성이 막대하나 우수한 연구결과를 획득하기 위해서는 많은 노력이 요구되는 분야이다. 면밀한 계획과 충분한 사전준비가 선행되어야 만이 우수한 결과를 얻을 수 있다. 본 연구와 전년도에 수행하였던 해양식물의 천연물에 관한 연구의 결과를 종합하면 효과적인 해양 천연물 연구를 위한 귀중한 자료로 이용될 것이다.



# Summary

## I. Title

A Study on the Natural Products of Marine Animals

## II. Objectives and Significance

Marine natural products chemistry is among the fastest developing fields of sciences. Despite its relatively short history, structures of over 3000 novel secondary metabolites have been determined, and marine natural products chemistry has greatly contributed to the progress of many related fields including medicinal sciences, chemistry and biology by providing essential informations and research means.

Despite its rapid development 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 which only insufficiently cover this field. Considering the immense effort required to determine the structures of novel metabolites, informations on the known compounds are crucial to effectively pursue this field. In addition, thorough and well-organized reviews will serve as valuable textbooks to train novices in this field.

## III. Contents and Scope

1. Published data on natural products of marine animals prior to 1991 were collected and organized.
2. Characteristics of secondary metabolites of marine animals were analyzed.
3. Distributions of secondary metabolites among marine animals were analyzed. In addition, metabolites of each phylum were categorized by structural classes and biogenetic origins.

4. Data of selected metabolites were thoroughly analyzed for chemical characteristics and biological activities.

#### **IV. Results and Suggestions**

1. Over 1500 papers on natural products of marine animals were collected and organized. These might cover, if not all, most of research activities prior to '91. Database were made on the basis of biological origins and bioactivities.
2. Characteristics of secondary metabolites of marine animals were analyzed. These were compared with characteristics of metabolites of marine plants and terrestrial organisms.
3. Phyletic distribution of natural products among marine animals were analyzed. In addition, chemically investigated animal genera were biologically classified. This would be useful in predicting the structural types and biogenetic origins of new natural products from the biological classification of target organisms.
4. Based upon frequency of isolation, structural uniqueness and bioactivity, over 1500 representative metabolites were selected and thoroughly analyzed for identification methods, structural characteristics, chemical interconversions, total synthetic methods, biosyntheses, bioactivities, and industrial efforts.

Marine natural products chemistry is among the fields of sciences with great academic and industrial potentials. However, research in this field requires tremendous efforts. Only the research based on well-organized plan and thorough preparations will promise excellent achievements. Combined with the previous work on natural products of marine plants, this work will serve as a solid basis for effective research.

# Contents

Summary .....	(5)
List of Figures .....	(11)
List of Tables .....	(12)
Chapter 1. Introduction .....	1
Chapter 2. Characteristics of natural products of marine animals .....	4
2. 1. General perspective .....	4
2. 2. Characteristics of natural products of marine animals .....	9
Chapter 3. Metabolites of sponges .....	16
3. 1. Background .....	16
3. 2. Biological characteristics and classification .....	19
3. 2. 1. Biological characteristics .....	19
3. 2. 2. Morphological classification .....	21
3. 2. 3. Chemosystematic approaches .....	25
3. 3. Metabolites of sponges .....	36
3. 3. 1. Polyketides .....	37
3. 3. 2. Compounds derived from amino acids .....	61
3. 3. 3. Terpenoids .....	83
3. 3. 4. Bases and polybrominated anisols .....	131
Chapter 4. Metabolites of coelenterates .....	135
4. 1. Background .....	135
4. 2. Biological characteristics and classification .....	139
4. 2. 1. Biological characteristics .....	139
4. 2. 2. Classification .....	141
4. 3. Metabolites of coelenterates .....	144
4. 3. 1. Alcyonarians .....	144
4. 3. 2. Zoantharians .....	207
4. 3. 3. Hydrozoans .....	217

<b>Chapter 5. Metabolites of bryozoans</b> .....	221
5. 1. Background .....	221
5. 2. Biological characteristics and classification .....	221
5. 3. Metabolites of bryozoans .....	223
<b>Chapter 6. Metabolites of molluscs</b> .....	232
6. 1. Background .....	232
6. 2. Biological characteristics and classification .....	235
6. 3. Metabolites of molluscs .....	238
<b>Chapter 7. Metabolites of tunicates</b> .....	267
7. 1. Background .....	267
7. 2. Biological characteristics and classification .....	268
7. 3. Metabolites of tunicates .....	270
<b>Chapter 8. Metabolites of echinoderms</b> .....	292
8. 1. Background .....	292
8. 2. Biological characteristics and classification .....	293
8. 3. Metabolites of echinoderms .....	296
<b>Chapter 9. Metabolites of miscellaneous marine animals</b> .....	316
9. 1. Background .....	316
9. 2. Metabolites of miscellaneous marine animals .....	318
<b>Chapter 10. Conclusion</b> .....	329
<b>References</b> .....	331
<b>Appendix. List of published data</b> .....	332

# 목 차

요약문.....	(3)
그림목차.....	(11)
표목차.....	(12)
제 1 장. 서론.....	1
제 2 장. 해양동물의 천연물에 대한 일반적 고찰.....	4
2.1. 개 관.....	4
2.2. 해양동물의 천연물의 일반적 특징.....	9
제 3 장. 해면동물의 대사물질.....	16
3.1. 연구의 배경.....	16
3.2. 생물학적 특징과 분류.....	19
3.2.1. 생물학적 특징.....	19
3.2.2. 형태학적 분류.....	21
3.2.3. 화학적 분류.....	25
3.3. 해면동물의 대사물질.....	36
3.3.1. Polyketides.....	37
3.3.2. 아미노산에서 기원한 대사물질.....	61
3.3.3. Terpenoids.....	83
3.3.4. Bases와 polybrominated anisoles.....	131
제 4 장. 강장동물의 대사물질.....	135
4.1. 연구의 배경.....	135
4.2. 생물학적 특징과 분류.....	139
4.2.1. 생물학적 특징.....	139
4.2.2. 분 류.....	141

4.3. 강장동물의 대사물질.....	144
4.3.1. Alcyonarians.....	144
4.3.2. Zoantharians.....	207
4.3.3. Hydrozoans.....	217
제 5 장. 이끼벌레의 대사물질.....	221
5.1. 연구의 배경.....	221
5.2. 생물학적 특징과 분류.....	221
5.3. 이끼벌레의 대사물질.....	223
제 6 장. 연체동물의 대사물질.....	232
6.1. 연구의 배경.....	232
6.2. 생물학적 특징과 분류.....	235
6.3. 연체동물의 대사물질.....	238
제 7 장. 원색동물의 대사물질.....	267
7.1. 연구의 배경.....	267
7.2. 생물학적 특징과 분류.....	268
7.3. 원색동물의 대사물질.....	270
제 8 장. 극피동물의 대사물질.....	292
8.1. 연구의 배경.....	292
8.2. 생물학적 특징과 분류.....	293
8.3. 극피동물의 대사물질.....	296
제 9 장. 기타 해양동물의 대사물질.....	316
9.1. 연구의 배경.....	316
9.2. 기타 해양동물의 대사물질.....	318
제 10 장. 결 론.....	329
참고문헌.....	331
부록 . 기존연구결과의 목록.....	332

## List of Figures

Fig. 2-1. Phyletic distribution of marine natural products .....	5
Fig. 2-2. Distribution of marine natural products by structural class .....	7
Fig. 2-3. Examples of halogenated natural products of marine animals .....	11
Fig. 2-4. Phyletic distribution of nitrogenous marine natural products .....	13
Fig. 2-5. Examples of parent carbon skeletons of novel coelenterate diterpenoids ....	14
Fig. 3-1. Parent carbon skeletal classes of terpenoids and mixed biosynthetic products from dictyoceratid sponges .....	29
Fig. 3-2. Examples of bromotyrosine derived metabolites from the order Verongida .....	32
Fig. 6-1. Transfer of secondary metabolites to molluscs from other marine organisms through predation and symbiosis .....	234
Fig. 6-2. Chemical modifications of ingested metabolites by molluscs .....	241
Fig. 6-3. Examples of unusual chemical ecological relations between molluscs and other marine organisms .....	241

## List of Tables

Table 3-1. Chemically investigated genera in sponges and their taxonomical classification .....	22
Table 4-1. Chemically investigated genera in coelenterates and their taxonomical classification .....	142
Table 5-1. Chemically investigated genera in bryozoans and their taxonomical classification .....	222
Table 6-1. Chemically investigated genera in molluscs and their taxonomical classification .....	236
Table 7-1. Chemically investigated genera in tunicates and their taxonomical classification .....	269
Table 8-1. Chemically investigated genera in echinoderms and their taxonomical classification .....	294
Table 9-1. Chemically investigated genera in miscellaneous marine animals and their taxonomical classification .....	317



# 제 1 장. 서론

해양 천연물 연구 즉 해양생물의 대사물질에 관한 연구는 그 역사가 비교적 짧은 분야이다. 이 분야의 연구는 60년대 말에 본격적으로 시작되었으나 이미 3000 여의 신물질이 추출되었으며 발표된 논문도 2500을 상회하는등 폭발적으로 성장하고 있다.

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 연구목적인 생물이 생성 혹은 획득한 2차 대사물질의 구조를 결정하고 이를 기초로하여 생물체내의 생화학적 제 현상에 대한 이해를 증진하는것뿐만 아니라 천연물 화학이 여러 분야와 맺고 있는 밀접한 연관관계와 함께 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 생체 내 반응기작 연구를 위한 목표를 제공한다. 이러한 천연물의 합성은 오랜 기간 진화를 거친 생물이 합성한 물질을 인간의 힘으로 재현하는 의의를 가지며 이 과정에서 개발되는 유기합성의 많은 새로운 합성방법(methodology)은 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 probe 로 이용하여 생태학적 제 현상의 해석을 도모하는 분야이므로, 천연물화학에서 얻어지는 정보가 필수적이다. 그러므로, 근래 해양 천연물 화학의 성장은 해양생물에 대한 화학생태학적 연구를 크게 촉진시키고 있다. 또 해양 천연물 연구는 생물의 화학적

성분에 관한 자료를 공급하여 해양생물의 분류학적 연구에 크게 기여한다.

해양 천연물 연구의 대표적인 응용분야는 의·약학으로서 많은 천연물이 강력한 생리활성도를 보유하고 있으므로 이러한 생리활성물질의 구조결정은 암, 바이러스, 진균 등 무수한 질병의 퇴치를 위한 연구에 필수적일 뿐만아니라 생리학, 병리학, 면역학 등 생체내에서 일어나는 제 현상의 규명에 관여하는 분야들에도 크게 기여한다. 이는 많은 천연 독성물질들이 생체내의 필수적인 효소나 신경세포에 매우 선택적으로 결합하거나, 이온들의 통로를 봉쇄하기 때문이다.

산업적인 측면에서 천연물의 주된 이용이 신 의약품과 농약 및 동물약품등의 개발은 주지의 사실이다. 그런데 다년 간의 연구개발로 인하여 육상생물로부터의 천연물의 개발은 거의 한계에 도달하여 미국, 일본을 비롯한 선진국에서는 60년대말부터 그 연구대상을 해양생물로 이전하여 많은 노력을 기울인 결과 이미 3000여종의 신물질이 발견되었으며 그 중에 상당수가 강력한 생리 활성물질임이 규명되어, 40 여종은 이미 물질특허를 획득하여 일부는 의약품으로서의 개발중에 있다.

이러한 선진국에서의 해양 천연물 연구의 눈부신 발전상에도 불구하고 국내에서는 이 분야에 대한 본격적인 연구가 전무한 실정이다. 다양한 해양생물이 근해에 서식하는 천혜의 해양환경을 가진 우리나라에서 이 분야에 대한 본격적인 연구가 없다는 것은 대단히 안타까운 일이다. 해양 천연물이 차지하는 막대한 학문적, 산업적 중요성을 고려할 때 근년에 대두한 물질특허의 개념과 함께 해양 천연물에 관한 연구는 대단히 시급하다.

해양 천연물 연구를 위한 전초작업으로 필수 불가결한 것은 기존의 천연물에 대한 자료의 수집과 분석이다. 왜냐하면 천연물 특히 신물질의 구조 결정은 대단히 어렵고 장기간의 연구를 요하는 것이므로 기존물질에 대한 충분한 사전 지식이 없는 연구는 이미 알려진 물질의 구조결정에 막대한 시간과 노력을 허비하게 된다. 이는 외국의 유명 연구진에서도 빈번히 발생하는 일이다. 특히 우리 나라와 같이 해양 천연물에 대한 연구기반이 조성되어 있지 않는 경우에는 이러한 위험을 피하기 위해서 기존 외국의 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 발표된 해양 신물질의 수는 3000을 상회하며 논문의 수도 2500이상이다. 이러한 방대한 자료를 정리, 분석하여 체계를 세우는데는 많은 인력과 연구기간이 소요된다. 그러므로 부득이 해양 천연물을 그 연구대상 생물에 따라 해양 식물과 동물로 나누어 지난 연도에는 '해양 식물로부터 추출된 천연물에 관한 연구'를 수행하여 단세포 조류로부터 대형 해조류에 이르는 모든 해양 식물의 천연물을 정리, 분석하였다.

본 연구에서는 해면등 원시적인 군체동물로부터 고등한 어류에 이르기까지 모든 해양 동물에서 추출된 천연물을 연구대상으로 하였다. 연구방법은 지난 년도의 과제와 동일하여 천연물에 대한 문헌을 수집하여 대표적인 물질에 대한 구조상의 특징, 구조결정의 방법, 생리활성도, 전합성 및 생합성 그리고 산업적 이용노력에 관한 고찰을 하였다. 또한 분류군에 따르는 천연물의 구조적 특징과 출현빈도를 조사하였는데 이는 기존의 연구가 되어있지 않은 새로운 종을 연구할 때 천연물의 존재가능성과 천연물의 종류에 대한 예측을 가능하게 하여 신물질의 구조결정에 소요되는 노력을 단축시킬 것이다. 본 연구의 진행방법은 해양 식물과 동일하며 먼저 해양동물의 천연물에 관한 일반적인 고찰을 한 후, 해면동물, 강장동물, 이끼벌레, 연체동물, 원색동물, 극피동물 및 어류를 포함한 기타의 해양 동물의 순으로 다루었다.

본 연구와 전년도에 수행되었던 해양 식물의 천연물에 대한 연구를 합하면 기존 해양 천연물에 대한 자료의 정리와 분석이 완료되어 국내에서 이 분야의 본격적인 연구수행을 위한 가치있는 자료로 활용될 것이다.

## 제 2 장. 해양동물의 천연물에 대한 일반적 고찰

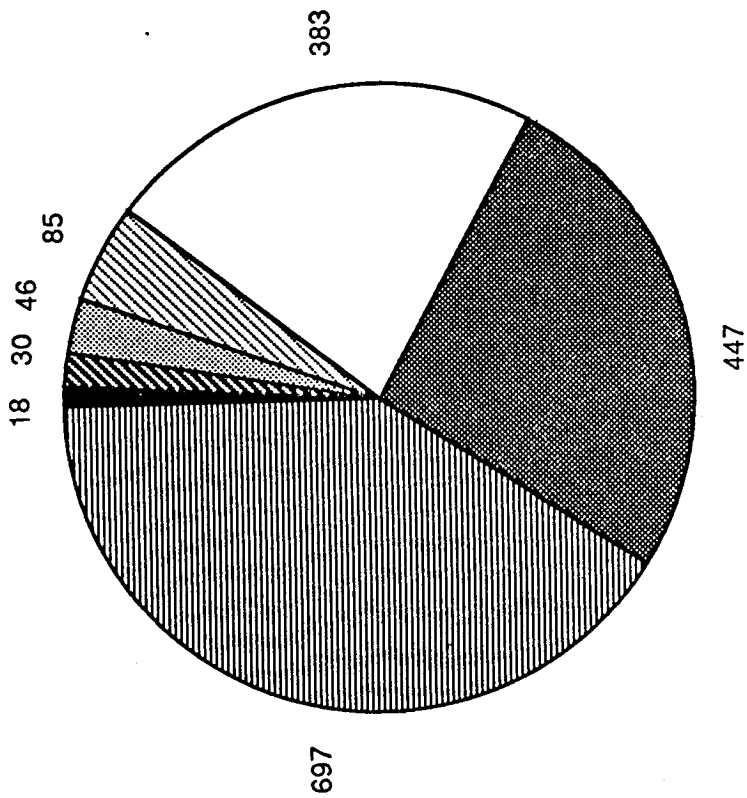
### 2.1. 개관

지난 20여년간의 해양 천연물 연구에 있어서 해양동물은 대단히 중요한 위치를 차지하고 있다. 1977년에서 1985년에 이르는 기간동안 보고된 1700여 해양 신물질(연체동물은 제외)중 해양 동물로부터 추출된 물질은 약 58%를 점하고 있다(Fig 2-1). 더욱이 최근에는 해양 동물에 대응하는 해양 식물의 천연물의 출현빈도가 점차로 낮아지는 경향을 보임에 따라 해양 동물의 천연물의 그 상대적 중요성이 더욱 증가하고 있다.

그 결과 현재까지 밝혀진 해양 동물의 천연물은 2000이상이고 이는 전체 해양 천연물의 거의 70%에 달하는 것이다. 육상 천연물에 있어서 동물이 차지하는 미미한 위치를 생각해 볼때 해양 동물의 천연물의 수와 구조적 다양성은 실로 경이로운 정도이다. 해양 동물의 천연물 화학적 번성에 대한 이유에는 몇가지 이론이 존재하는데 그 중 가장 널리 인정받고 있는 것은 화학적 방어수단으로서의 천연물의 역할이다. 이 이론은 본 연구의 2.2. 해양 동물의 천연물의 일반적 특징에서 상세히 언급하였다.

해양 동물의 천연물은 그 수가 많고 구조적으로도 매우 다양하나 그 출현 빈도가 생물의 종류에 무관하게 고른 것은 아니고 각 문(phylum)에 따른 극심한 편차를 나타낸다. Fig 2-1에서 나타나는 바와같이 해면동물과 강장동물에서 추출된 물질이 압도적 다수를 차지하고 있다. 전체의 해양 천연물중 각각 30%와 25%의 물질이 이들로부터 추출되었으며 이는 전 해양생물문 중에서 첫째와 둘째에 해당하는 것이다. 반면 기타의 해양 동물 특히, 이끼벌레, 원색동물, 태형동물, 어류 등으로부터 분리된 천연물은 대단히 미미하다. 이 현상은 생물종의 다양성과 시료채집의 난이도, 서식환경, 생화학적 적응, 효소체계 등의 차이로서 설명될 수 있으나 현재로서는 명확하지는 않다.

해양 동물의 천연물은 그 구조가 매우 다양하여 terpenoids, alkaloids,



Total = 1706 compounds

Compiled from Faulkner  
Nat. Prod. Rep.

1984a, 1984b, 1986

Fig. 2-1. Phyletic distribution of marine natural products.

polyketides, aromatics, bases, nucleosides, mixed biosynthetic products 등 모든 생합성적 전구물질(biosynthetic precursors)에 기인한 물질들을 망라하고 있다. 그러나 이들의 분포는 생물의 종류에 따라 극심한 편차를 보이고 있다. 현재 해양 동물중 천연물 화학적 연구가 가장 활발한 해면, 강장 및 원색동물의 경우를 보면 해면동물의 천연물은 다양한 생합성적 기원을 가진 물질들이 고른 출현빈도를 보이는데 비하여 강장동물은 terpenoids가 85%이상을 차지하고 있으며 원색동물에서는 terpenoids-일반적으로 해양 천연물중 출현 빈도가 가장 높은-가 대단히 드물게 발견된다(Fig 2-2). 불가사리(asteroids), 거미 불가사리(ophiuroids), 해삼(holothurians)등 극피동물은 steroids계의 물질이 천연물의 거의 전부를 차지하고 있다.

이와같이 생물의 종류에 따른 천연물 분포의 차이를 나타내는 원인은 생물간의 효소체계의 차이와 공생하는 미생물의 존재여부로 추측된다. 공생하는 미생물에 의한 천연물의 생산은 해면동물과 원색동물에 주로 해당하는 것으로 이들 두 종류의 동물로부터 분리된 천연물의 구조와 생합성적 기원이 다른 해양 천연물에 비하여 월등히 다양한 것은 이들이 자체적으로 생산한 물질과 공생하는 미생물이 생산한 물질이 함께 추출되었기 때문으로 추측된다. 실제로 이들로부터 분리된 물질의 상당수는 남조류나 bacteria, fungi의 대사물질과 구조가 매우 유사하다. 뿐만 아니라 해면의 천연물과 원색동물의 천연물도 서로 구조적으로 유사하거나, 동일한 중간체로부터 생합성된 경우가 많은데 이것은 해면과 원색동물이 동일한 미생물과 공생을 한 결과로 추측된다. 대표적인 예인 tambjamines과 그 유도체는 bacteria와 해면, 원색동물 그리고 이들을 섭취하는 연체동물등 4종류의 생물로부터 추출되었다. Tambjamines의 예는 본 연구의 제6장 연체동물에서 상세히 다루었다.

해양 동물의 천연물은 구조적 다양성의에도 강력한 생리활성도로 대단히 유명하다. 수 백에 이르는 물질들이 항암, 항 바이러스, 항 박테리아, 항 진균, 소염, 면역억제, 효소억제 등의 다양한 생리활성도를 나타내었다. 40여에 이르는 해양 천연물의 물질특허의 전부가 이들 해양 동물의 천연물이 획득한 것이다. 이들중 일부는 신의약품으로 개발중이거나, 이미 연구용 시약으로 이용되고 있다. 특히 잘 알려진 몇가지 예

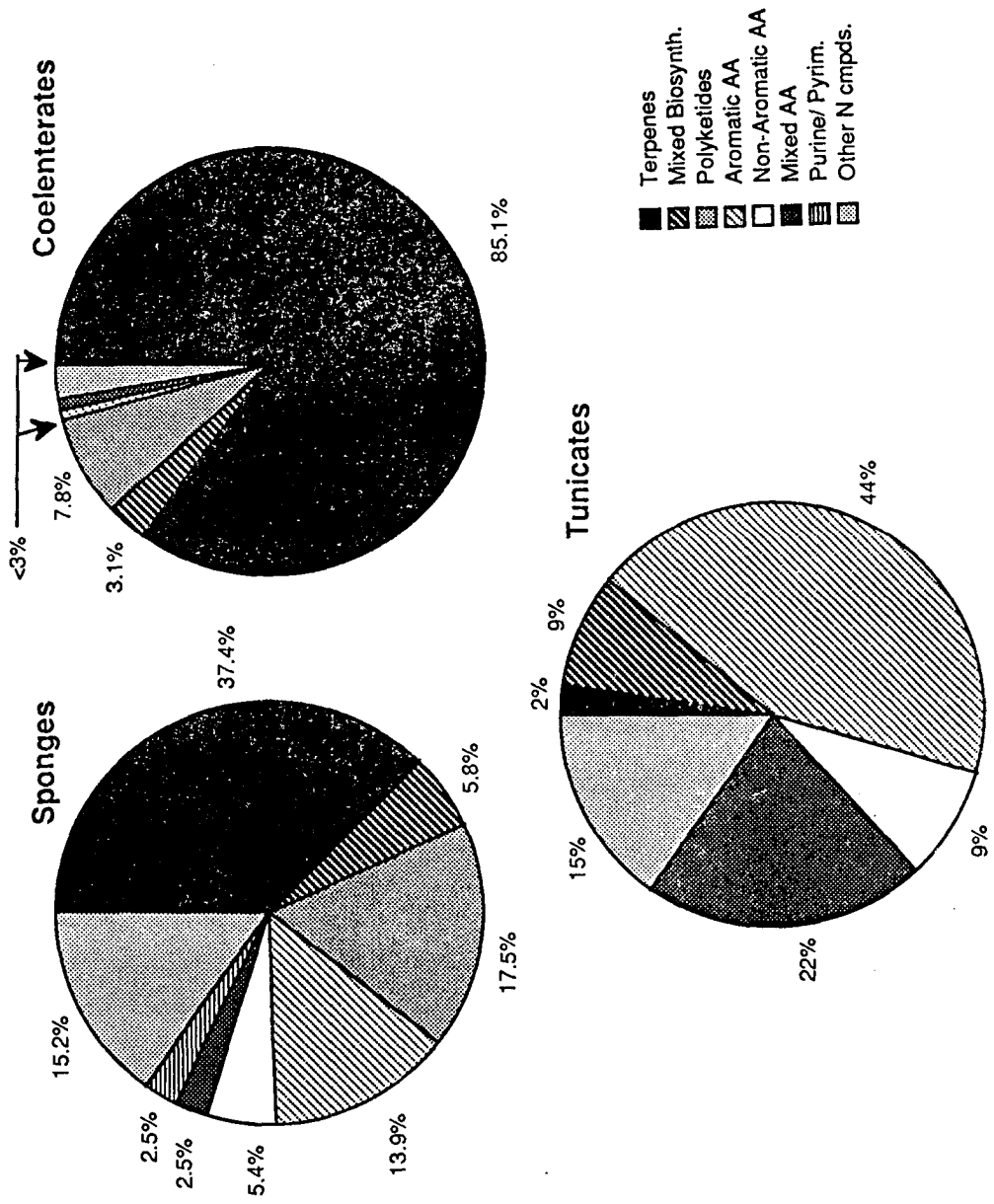


Fig. 2-2. Distribution of marine natural products by structural class.

를 들면 tunicate *Trididemnum* spp.로부터 추출된 항암, 항 바이러스 면역억제제인 didemnins, 해면 *Jaspis* sp.의 항 진균성 물질인 jaspamide, 해면 *Latrunculia* sp.의 항암물질 discorhabdins, 해면 *Luffariella variabilis*의 소염제 manoalide, 이끼벌레 *Bugula neritina*의 항암제 bryostatins, 연체동물 *Dolabella auricularia*의 항암제 dolastatins, 산호 *Pseudopterogorgia elisabethae*의 소염, 진통물질인 pseudopterossins 등이다. 또한 해면 *Halichondria* spp.로부터 추출된 okadaic acid와 zoanthid *Palythoa toxicus*의 대사물질인 palytoxins등 강력한 독성물질들도 그들의 신경조직에의 선택적 결합능력을 이용하여 동물의 신경계의 연구에 이용되고 있으며 gorgonian *Lophogorgia* spp.의 테르펜계 독성물질들인 lophotoxins은 acetylcholine receptor의 구조와 Alzheimer병의 원인규명에 이용되고 있다.

해양 동물 천연물의 이러한 구조적 다양성과 강력한 생리활성도는 이들을 대단히 매력적인 연구대상으로 인식시켜 오늘날 전세계의 대부분의 해양 천연물 연구진에서는 해양 동물을 주요 연구대상으로 삼고 있다. 급속히 늘어가는 물질특허의 수와 대량생산 등 산업화를 위한 노력과 더불어 해양 동물의 천연물이 가까운 시일내에 해양뿐만 아니라 육상을 포함하는 전 천연물 연구에서 주도적 위치를 차지할 것으로 보는 견해마저 일부 연구진에서 대두되고 있다.

해양 동물의 천연물을 신의약품 등으로 산업화하는데 있어서 최대의 문제점은 대량 생산의 어려움이다. 이들은 일반적으로 분산되어 분포하고 개체나 군체의 크기가 작아서 대량채집이 어려우므로 강력한 생리활성도를 가진 물질의 대량 추출이 불가능한 경우가 많다. 이 문제점을 해결하려는 몇 가지 시도가 최근에 이루어지고 있다. 이들은 양식을 통한 대상 생물의 대량 확보와 공생 미생물의 분리 및 대량 배양 그리고 유전공학적 기법을 이용하는 것 등이다. 이들 개개의 시도는 현재까지 우수한 결과를 얻지는 못했으나 충분한 논리적 근거를 가지고 추진중에 있으므로 가까운 시일내에 실용화에 성공하리라고 추측된다. 천연물의 대량 생산에 성공할 경우 해양 동물뿐만 아니라 전 해양 천연물 화학은 비약적으로 성장할 것이다.



## 2.2. 해양 동물의 천연물의 일반적 특징

지난 20여년간의 집중적인 연구로 해양 동물로부터 분리된 천연물의 수는 2000을 상회하고 있으며 연구대상 생물도 해양 동물중 거의 모든 주요 문(phylum)를 망라하고 있다. 그러므로 이들과 해양식물이나 육상 동.식물 혹은 미생물로부터 추출된 천연물간의 구조 및 분포상의 상이점을 찾는 것이 어느정도 가능하게 되었다.

해양 동물의 천연물을 기타의 생물에서 분리된 물질과 비교해보면 크게 4가지의 뚜렷한 차이점이 발견된다.

- 1) 해양 동물의 천연물은 그 수가 많을뿐만 아니라 구조와 생합성적 기원이 대단히 다양하다.
- 2) 천연물중 halogen화 물질의 출현 빈도가 매우 높다.
- 3) 육상에서는 주로 고등 식물로부터 alkaloids가 추출되는데 비하여 해양에서는 alkaloids가 주로 동물로부터 추출된다.
- 4) 해양 동물의 천연물중 다수를 차지하는 terpene계 화합물이 육상이나 해양 식물에 비하여 구조적으로 매우 다양하다.

이 들을 구체적으로 살펴보면 먼저 육상 천연물은 거의 대다수가 식물이나 미생물에서 추출되었고 동물에서 추출된 예가 드문데 비하여 해양에서는 역으로 동물이 식물에 비하여 천연물의 추출빈도가 훨씬 높다. 뿐만 아니라 해양 동물의 천연물은 구조적으로도 매우 다양하여 거의 모든 생합성적 전구물질로부터 생성가능한 형태의 물질을 망라하고 있다. 주된 원인은 물론 해양 동물이 다른 생물에 비하여 독특한 효소체계를 갖고 있기 때문이겠으나 이러한 생화학내지는 생태학적 적응을 낳게한 근본 원인은 명확하지 않다. 이 근본 원인에 대하여 현재 가장 설득력이 있는 것은 화학적 방어 수단으로서의 천연물의 역할이다. 생물의 개체와 종족의 보존을 위하여 가질수 있는 방어 수단은 크게 물리적 수단과 화학적 수단으로 나누어진다. 그런데 해양 동물중 현재 천연물이 주로 추출되고 있는 해면, 강장, 연체 및 원색동물들은 육상 동물이 갖고 있는 빠른 이동수단, 단단한 외투등 물리적인 방어 수단을 거의 갖지 못하고 있다.

이 들은 부착생활을 하거나 매우 느린 속도로 이동이 가능할 뿐이고 이 들의 체내에서 발견되는 calcium carbonate나 silicate의 골편들도 단단한 턱을 가진 포식자에 대한 방어 수단이 전혀 되지 못함이 생태학적 현장 실험에 의하여 입증되었다.

그러므로 이들에게는 물리적 방어 수단에 대체할 화학적 수단이 개체와 종족의 보존을 위하여 절대적으로 필요하며 다양한 천연물이 이 역할을 수행하고 있다. 해양 동물중에서도 어류와 두족류(cephalopods), 단단한 외투를 가진 조개나 성게, hard corals 등 물리적 방어수단을 가진 동물들이 이러한 조건을 갖추지 못한 동일 문(phylum)내의 다른 종류의 생물에 비하여 천연물의 추출빈도가 대단히 낮은 것이 이를 지지하는 중요한 증거이다.

이들이 천연물을 획득하는 방법은 크게 세가지로 나누어진다. 첫째는 체내에서 생합성을 하는 것인데 한 종류 혹은 소수의 분류군에서만 추출되는 물질들은 다수가 이 부류에 속한다. 둘째는 먹이에 포함되어있는 천연물을 원형대로 혹은 간단한 화학적 반응에 의하여 변형시킨 형태로 추적하는 것인데 연체동물에서 추출된 물질의 대부분이 이에 속한다. 마지막 수단은 공생하는 미생물에 의하여 합성된 물질을 추적하는데 해면과 원색 그리고 일부의 어류에서 추출된 물질이 이에 속하는 것으로 추측된다. 분리된 천연물이 상기 세 부류중 어느 그룹에 속하는 것인가를 규명하는 것은 생태학적 연구의 주요 관심사이다. 천연물의 생합성적 주체 규명의 어려움과 몇가지 특이한 예는 본 연구의 제6장 연체동물의 천연물에서 상세히 다루었다.

해양 식물과 마찬가지로 해양 동물로부터 halogen화 물질의 출현 빈도가 매우 높다. 이들은 그 분포 또한 매우 넓어서 어류와 극피동물을 제외한 거의 모든 해양 동물로부터 고루 추출된다(Fig 2-3). 해양 천연물중 halogen화 화합물의 높은 출현 빈도는 해수가 다량의 halogen을 포함하고 있기때문에 이속에서 서식하는 해양 생물의 환경에 대한 생화학적 적응(biochemical adaptation)의 결과로 해석된다. 또한 halogen중 bromine과 chlorine을 함유한 물질이 특히 빈번히 발견되는데 이는 이들 두 원소의 해수중 농도가 fluorine과 iodine보다 훨씬 높을뿐 아니라 이들 원소의 탄소와의 bond formation (dissociation) energy가 생체내의 화학반응에 적합하기 때문이다.

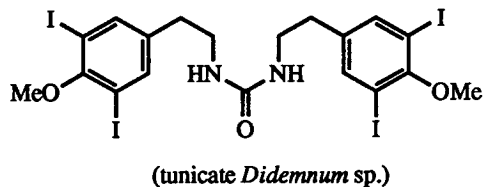
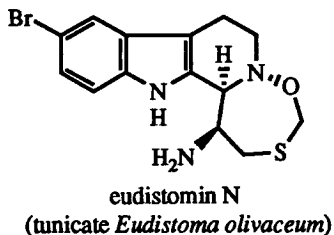
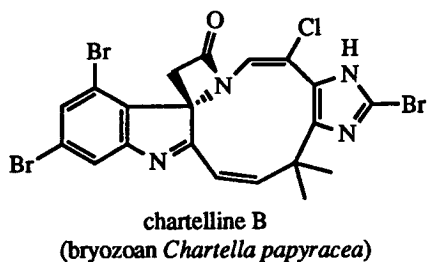
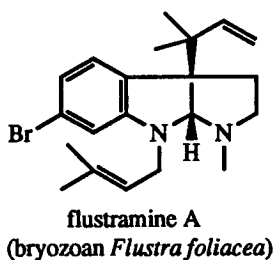
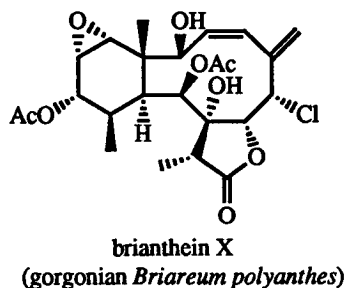
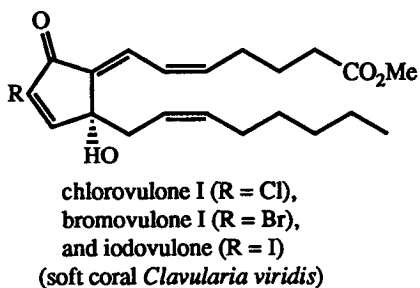
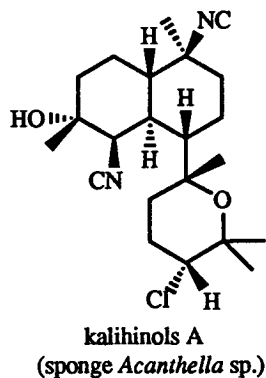
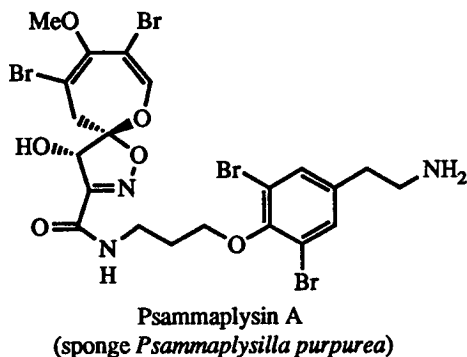
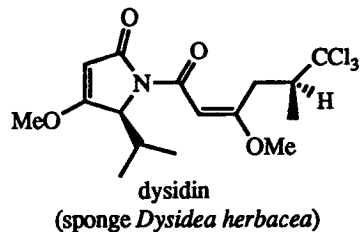
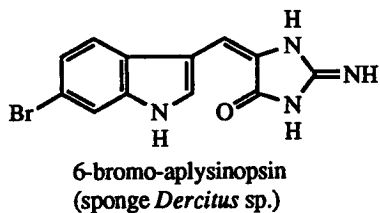


Fig. 2-3. Examples of halogenated natural products of marine animals.

유기화학적 합성방법을 이용하여 halogen이 해양 천연물에 결합되는 기작을 조사한 결과 대부분의 halogen이 안정된 형태인 halide로부터 전자를 잃어서 생긴 halonium의 형태로 탄소골격에 결합되었음이 밝혀졌다. 생체내에서 이러한 큰 전기적 potential의 변화를 일으키는 효소의 분리, 정제가 학문적, 산업적인 면에서 큰 관심을 일으켜 집중적인 연구의 대상이 되어왔다. 최근 수 종의 홍조류에서 이 작용을 일으키는 효소 즉 haloperoxidase가 분리되었으며 해면으로부터도 1종의 유사한 효소가 분리되었다.

Alkaloids 즉 질소를 함유하는 천연물은 육상식물 특히 고등 식물로부터 다수 추출되었다. 이들의 구조적 다양성과 특이하고도 강력한 생리활성도는 alkaloids chemistry라는 분야의 탄생을 가져왔다. 그러나 해양에서는 alkaloids가 식물대신에 해양 동물과 cyanobacteria로부터 주로 추출되었고 대형 해조류로부터는 매우 드물게 발견된다(Fig 2-4). 해양 동물중 특히 해면, 이끼벌레, 원색동물 등에서는 alkaloids가 천연물중 50%내지는 그 이상을 차지한다.

이 원인에 대해서는 아직 확실한 것은 아니나 이들의 대부분이 cyanobacteria, unicellular algae, bacteria, fungi등의 공생미생물을 다량 함유하고 있고 일부의 alkaloids는 기존의 알려진 미생물의 대사물질과 구조가 매우 유사하여 해양 동물의 alkaloids의 상당수가 숙주인 해양 동물이 아니라 공생 미생물에 의하여 합성되어 숙주의 체내에 축적된 것으로 추측되고 있다.

마지막으로 해양 동물의 천연물의 중요한 특징은 terpenoids의 구조적 다양함이다. Terpenoids 즉 mevalonate에서 기원한 isoprene units로 이루어진 물질은 구조적인 다양함과 높은 출현 빈도로 육상 천연물중 중요한 위치를 차지하여왔다. Terpenoids는 해양 천연물에서도 단일 생화학적 기원을 가진 물질로는 최대의 출현 빈도를 나타내고 있다. 그러나 이들 해양 terpenoids 특히 해양 동물로부터 얻어진 물질들은 그 구조적 다양함에 있어서 육상 terpenoids를 훨씬 능가하고 있다. 해면과 강장동물에서만 수십개의 새로운 탄소골격이 발견되었고 terpenoids중 특히 diterpenoids와 sesterterpenoids에 대해서는 탄소골격의 변형된 종류와 작용기의 종류

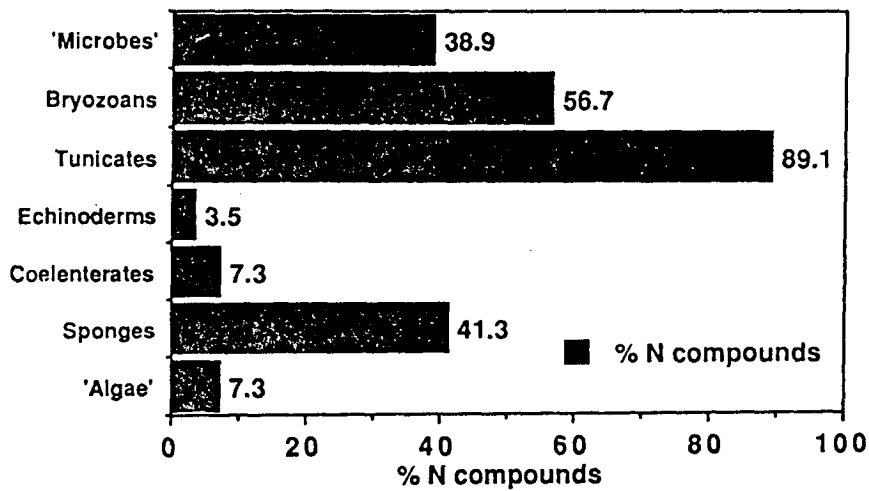
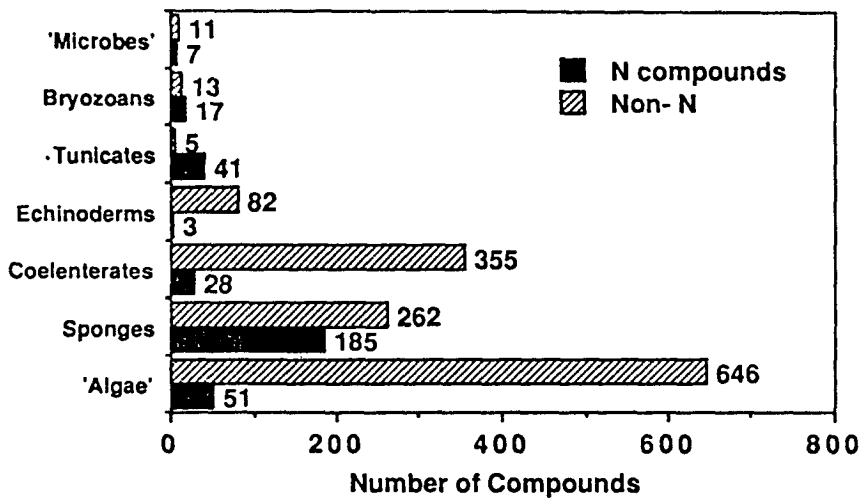


Fig. 2-4. Phyletic distribution of nitrogenous marine natural products.

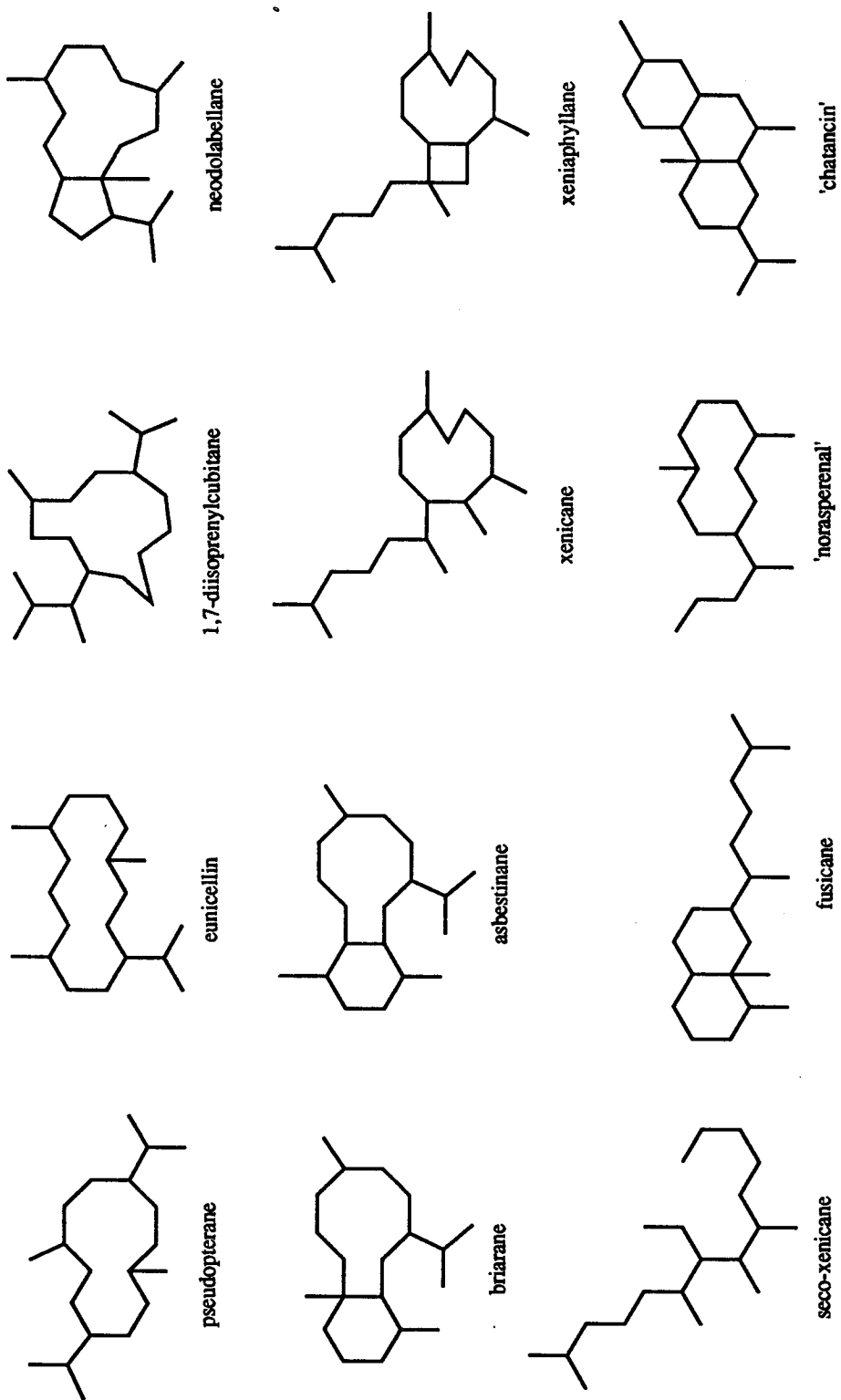


Fig. 2-5. Examples of parent carbon skeletons of novel coelenterate diterpenoids.

및 결합위치 등에 대하여 오랜기간 육상 천연물에 의하여 인식되어온 생합성적 반응의 한계를 크게 확장하여 재정립시켰다(Fig 2-5).

본 연구에서 파악된 상기의 해양 동물의 천연물의 일반적 특징은 각 해당 생물별로 제3장 이후에서 예와 함께 상세히 분석되었다.

## 제 3 장. 해면동물의 대사물질

### 3.1. 연구의 배경

해면동물(phylum Porifera)은 현존하는 해양동물중 가장 다양한 생물종의 하나로 전세계에 10,000종이상이 존재하는 것으로 알려져있다. 이들의 분포는 대단히 넓어 열대에서 한대까지 전세계의 거의 모든 해역뿐만 아니라 간조선부근부터 9000m까지의 깊이에도 서식하고 있다. 우리 나라에서는 석회해면강(Calcareia) 9종, 육방해면강(Hexactinellida) 2종, 보통해면강(Demospongiae) 114종으로 모두 125종이 밝혀져 있다.

이들은 그 종류 및 서식 환경의 다양함과 채집의 용이함으로 인하여 해양 천연물 연구의 초기부터 많은 주목을 끌어 왔다. 더우기 초기에 추출된 해면의 대사물질중 생리활성 물질의 출현빈도가 매우 높아 집중적인 연구의 대상이 되어 왔다. 그 결과 현재까지 해면에서 추출된 천연물은 전체 해양 천연물의 거의 30%를 차지하고 있으며 이는 단일 생물문으로서는 최대이다(Fig 2-1). 이러한 경향은 날이 갈수록 더욱 심화되고 있어 최근의 연구결과를 분석해 보면 해면이 해양 천연물에서 차지하는 비중은 계속적으로 증가하고 있다(최근의 연구보고중 약 50%를 차지하고 있다.) 천연물 연구뿐만 아니라 이들과 다른 생물간의 화학적 생태에 대한 연구 또한 최근에 매우 활발히 이루어지고 있다.

해면에서 추출된 천연물은 그 구조 또한 지극히 다양하여 terpenenoids, polyketides, amino acids, mixed biosynthetic products등 모든 생합성의 전구 물질로부터 생성 가능한 천연물이 망라되어 있다(Fig 2-2). 수 백종 이상의 해면이 화학적으로 조사되어 왔고, 많은 경우 각 종에 따른 특이한 물질들이 추출되었으므로 여기에서 각각의 종의 천연물을 개별적으로 분석하는 것은 대단히 어렵다. 또한 해면에 대한 분류체계가 확실하지 않아 여러 이론이 존재하고, 동일 표본에 대해서도 학자에 따라



목, 과 및 속을 달리하는 예가 적지 않으므로 생물의 종류별로 천연물을 특징짓는 것도 어려움이 많다.

뿐만 아니라 해면은 많은 경우에 다량의 착생 생물(epiphytes)이나 microalgae, bacteria등을 체내에 다량으로 보유하고 있으므로(*Aplysina cavernicola*의 경우는 조직 부피의 38%가 bacteria) 추출된 물질이 해면의 고유한 대사물질인지 공생하는 미생물 혹은 미세조류의 대사 물질인가의 구분이 어렵다. 대표적인 예로 가장 연구가 많이 된 해면의 일종인 *Dysidea*속의 경우를 보면 terpenoids, alkaloids, diphenyl ethers 등 구조적으로 연관이 전혀 없고 기원도 서로 상이한 물질들을 함께 보유하고 있는데 이들중 최소한 일부는 공생하는 광합성 생물에 의하여 합성된 것으로 추측되고 있다. 또한 잘 알려진 예로서 강력한 DSP toxin인 okadaic acid는 해면 *Halichondria okadai*에서 처음 추출되었으나 실제로는 dinoflagellate *Prorocentrum lima*의 대사 물질임이 규명되었다. 이러한 점에 착안하여 생리활성 물질을 함유하는 해면으로부터 이들 미생물을 분리, 배양하여 산업적 가치가 높은 신물질의 대량생산을 위한 시도가 최근에 진행되고 있다.

이러한 분류학상의 어려움과 천연물의 생산주체의 모호함을 감안하고 현재까지의 연구 결과를 개략적으로 살펴 보면, 먼저 천연물 화학 연구는 해면의 여러 강중 주로 Demospongiae강에 대하여 집중적으로 이루어져 왔다(Table 3-1). 그러나 Demospongiae강에 속하는 해면들은 목, 과 혹은 속에 따라 함유하는 천연물의 종류가 매우 다름이 밝혀졌다. 먼저 해양 천연물중 매우 중요한 위치를 차지하는 terpenoids와 terpene part가 포함된 mixed biosynthetic products는 여러 종류의 해면에서 매우 다양한 탄소 골격의 형태로 추출되었으나 특히 Demospongiae에 속하는 Dictyoceratida와 Dendroceratida의 두 목에서 집중적으로 추출되었다. 그러나 *Axinella*, *Acanthella* 및 *Hymeniacydon*속등 다른 목에 속하는 해면으로부터 isocyanide, isothiocyanates, formides등 nitrogen part가 terpene에 결합된 특이한 형태의 물질들이 다수 발견되었다. Verongida목으로 부터는 다양한 형태의 alkaloids중 nitrogen을 포함한 물질들이 추출되었는데 이들의 구조적인 특이성이 Dictyoceratida목

의 한 과(*Verongiidae*)로 전통적으로 분류되었던 이 종류의 해면이 근래 독립된 목으로 분류하게된 주요 이유이다. Polyacetylenes은 여러 종류의 해면에 걸쳐서 추출되고 있다.

해면동물에서는 다른 생물에서 찾아 보기 어려운 특이한 종류의 천연물이 다수 발견되었는데 이들은 소수의 속으로부터 집중적으로 추출되어 화학적으로 그들 속의 상징으로 여겨지고 화학적 분류의 지표로 이용되는 경우가 많다. 예를 들면 *Plakortis*, *Prianos* 및 *Sigmosceptrella*속으로 부터는 cyclic peroxide나 그로부터 기원함이 명백한 물질들이 추출되었다. 또한 *Petrosia*, *Xestospongia* 및 *Reniera*등에서는 천연물중 그 예가 극히 드문 quinolizidine alkaloids 및 그와 구조상으로 유사한 물질들을 보유하고 있으며 *Algelas*와 *Adocia*속으로 부터 terpene과 adenine 혹은 guanidine이 결합된 매우 드문 형태의 mixed biosynthetic products가 많이 추출되었다. 이 밖에도 여러 종류의 해면으로 부터 구조의 분석이 지극히 어려운 복잡하고 독특한 형태의 물질들이 많이 추출되었다.

해면 대사물질의 구조적 다양함과 강력한 생리 활성도는 필연적으로 신물질의 산업화를 위한 시도를 유발시켜 현재까지 물질특허를 획득한 해양 천연물의 절반 이상이 해면에서 추출된 물질이다. 해면에서 추출된 특허물질의 몇 가지 예를 들면 *Jaspis* sp.에서 추출된 항진균성 cyclic peptide jaspamide(=jaspakinolide), *Luffariella variabilis*에서 추출된 terpene계 소염제 manoalide, *Discodermia* sp.의 항암제 discorhabdins, *Spongisortis* sp.와 *Halichondria* sp.의 항암, 항미생물제 nortopsentins등이다. 또한 다수의 독성물질이 생리, 병리작용의 규명을 위한 연구용 시약으로도 이용되고 있는데 okadaic acid는 대표적인 예이다.

해면의 천연물은 1000이상이 알려져 있어서 해양생물중 최대이기는 하나 현존하는 종 중에서 불과 5%미만만이 연구되었으므로 신물질을 발견할 가능성은 여전히 매우 높다. 더우기 현재 다각도로 시도되고 있는 해면 천연물의 대량 생산이 성공할 경우 생리활성물질의 산업적 이용과 더불어 해면의 천연물은 해양 천연물 내지는 육상을 포함한 전 천연물 연구의 핵심적인 위치를 차지할 것으로 기대된다.

### 3.2. 생물학적 특징과 분류

해면(Phylum Porifera)은 현존하는 해양동물중 연체 및 강장동물과 더불어 그 종류가 가장 다양한 생물로서 알려진 종의 수가 10,000을 상회하며 서식환경 또한 다양하여 열대에서 한대까지의 거의 전 해역에 걸쳐 조하대로부터 9,000 m의 심해에 까지 서식하고 있다. 그러나, 해양생물학 및 생태학에 있어서 해면이 차지하는 막대한 중요성에도 불구하고 이들의 분류학적 체계가 확립되어 있지 않고 학자들간에 견해를 달리하는 경우가 너무나 많아서 오늘날 해면동물은 강장동물과 함께 해양동물중 분류가 가장 어려운 문의 생물로 알려져 있다. 해면분류의 어려움은 생물학은 물론이고 해면의 생태학, 천연물 화학, 생화학등 관련분야의 연구에 막대한 장애요소로 인식되어 왔다.

반면 최근 해양 천연물 화학은 급속도로 발전되어 해면에서 추출된 천연물의 수가 1,000에 육박하며 천연물의 구조결정이 그 천연물을 함유하는 해면의 분류 및 동정보다 더욱 용이한 경지에 이르렀다. 그리하여 이러한 생물의 화학적 정보를 이용하여 분류학적 문제점을 해결하려는 시도 즉 해면의 화학 분류학(chemical taxonomy = chemosystematics)적 방법이 해면의 분류의 수단으로 도입되어 상당한 성과를 보았다.

본장에서는 해면의 생물학적 특징을 간략히 살펴보고 전통적인 분류방법과 그의 문제점을 요약한 뒤 지난 수 년간 해면의 형태학적 분류의 문제점을 보완, 해결하기 위하여 도입된 화학적 분류의 이론과 업적 및 화학적 분류가 안고 있는 문제점을 살펴 보았다.

#### 3.2.1. 생물학적 특징

해면은 다세포 동물중 가장 원시적인 생물로서 편모균 세포(collar cell)로 보아 편모충류(mastigophora)에 가깝다고 보나 아메바상 세포를 갖는 점에서 근족충류의 아메바류(Rhizopoda amoebida), 그리고 규질과 석회질의 골편을 갖는 점으로 보아 태양충류(Heliozoa), 방산충류(Radiolaria), 유공충류(Foraminifera)와도 관계가 있다고 생

각된다. 이들은 신경세포, 감각세포, 근육세포를 갖고 있지 않기 때문에 개체의 통일성이 없는 점, 외배엽과 내배엽의 구별이 명확하지 않은 점 등으로 보아, 다세포 동물이나 후생동물(metazoans)에서 갈라져 분화하는 도중에 정지한 것이라는 의미로 측생동물(Parazoa)이라고도 한다. 또 발생형태등이 자포동물(Cnidaria)에 닮아 있어 자포동물까지 분화하지 않은 상태의 보다 원시적인 동물이라는 견해도 있다.

해면동물의 형태적 특징을 요약하면 다음과 같다.

1. 다세포동물이다. 즉 몸은 중교(mesoglea)에서 기원한 느슨한 세포들의 집합으로 되어 있다.
2. 물의 흐름을 위해 소공(pore), 관계(canal system), 편모실(flagellated chamber)을 갖추고 있다.
3. 대부분이 해산동물이고, 물속에 살며, 성체는 고착한다.
4. 방사대칭 또는 비대칭이다.
5. 피층(dermal layer)은 편평세포(pinacocyte)로 되고, 위층(gastral layer)은 수류를 일으키기 위해 편모금세포(choanocyte)층으로 되어 있다.
6. 골격은 석회질, 규질의 골편(spicule)이나 단백질로 된 해면질(spongin fiber) 또는 양쪽을 다 가진다.
7. 진정한 조직과 기관이 없다. 즉 세포내 소화이고, 순환과 호흡은 확산에 의한다.
8. 자극은 국부적이고, 독립적으로 반응하며 신경계는 없다.
9. 출아법과 아구(gemmule)형성에 의한 무성생식과 난과 정충에 의한 유성생식을 하고, 섬모를 가진 유생은 자유유영한다.

### 3.2.2. 형태학적 분류

현존하는 해면동물은 *Calcarea*(石灰海綿綱), *Hexactinellida*(六放海綿綱), *Sclerospongiae*(骨海綿綱), *Demospongiae*강(普通海綿綱)으로 나누어 진다. 우리나라에서는 석회해면강(*Calcarea*) 9종, 육방해면강(*Hexactinellida*) 2종, 보통해면강(*Demospongiae*) 114종으로 모두 125종이 밝혀져 있다. 해면동물중 분류학적 연구가 가장 많이 이루어진 *Demospongiae*강의 분류는 전통적으로 골편구조의 특징에 따라 이루어 졌다. 이러한 분류체계는 해면 분류학자들뿐만 아니라 이 분류체계를 이용하려고 하는 생물학자 및 화학자들에게도 불완전하여 Levi이후에 강조점이 변하여 구조적 특징뿐만 아니라 생식적, 생화학적, 조직학적, 미세구조적 특징이 분류학적 기준으로 포함되었다. *Demospongiae*의 분류에 대한 재평가 작업은 폭넓은 생물학적 정보를 이용한 Levi(1973)와 Bergquist(1978)에 의해서 이루어 졌다. 그러나 이와 같은 노력에도 불구하고 분류학자들은 해면에 대한 분류가 만족스럽게 이루어 졌다고 생각하지 않는다. 목이나과의 단계에서 몇몇 문제점들이 존재하고 속의 단계에서 상당한 어려움이 존재하고 있으며 종의 단계의 분류에 있어서는 진정한 생물학적인 의미에서 단지 시작에 불과한 실정이다.

이와 같이 만족스럽지 못한 분류체계에도 불구하고 이 체계가 오래 동안 지속되어 온 이유는 해면이 원시적인 후생동물(metazoans)들로서 분류군(taxa)들의 기원이 대부분 캄브리아기로 거슬러 올라가기 때문이다. 따라서 오늘날 목, 과, 속으로 분류된 그룹들은 길고 분리된 진화단계를 가지고 있다. 유동적인 세포집단과 기본적인 조직외에는 제대로 갖추어 진 것이 없는 해면의 몸체는 생존을 위한 성공적인 진화전략이었다 할지라도 이에 따른 몸체구조의 단순성때문에 유기체들을 묘사하기에는 어려운 점이 많다. 이와 같이 명확한 배열과 크기를 가진 형태학적인 특징이 거의 존재하지 않기 때문에 체계적인 분류를 하기가 무척 힘들다. 뿐만 아니라 해면은 그 서식의 물리적 환경 즉 광도, 수온, 해류의 속도 및 방향등에 따라 군체의 형태가 달라지고 골

편 - 해면분류의 가장 중요한 인자인 - 의 형태 또한 변하는 것이 일반적인 경향이다. 그러므로 전통적으로 골편구조가 가장 중요한 분류특징인 종(species)간의 관계가 모호해 질 뿐만 아니라 넓은 지역 즉 다양한 물리적 환경에 걸쳐 서식하는 종의 경우 분류특징의 지리적 변화(geographical variation)를 정의할 수 없게 되어 그 결과 끊임 없는 신종의 양산을 가져 오게 된다.

이러한 여러 가지 문제점을 감안하고 최근 일반적으로 통용되고 있는 Demospongiae강 - 분류학과 천연물 화학적 연구가 가장 집중되어 있는 - 의 분류체계를 살펴 보면 Table 3-1과 같다. 여기에 정리된 속(genus)은 천연물 연구가 활발히 진행되어온 종류들이다. Table 3-1에 주어진 분류는 Levi, Bergquist, Wiedenmayer에 의하여 정리되었으며 그 후 Bergquist에 의하여 화학 분류학적 입장에서 일부 수정된 것이다.

Subclass	Order	Family	Chemically investigated genera		
Homoscleromorpha	Homosclerophorida	Oscarellidae	<i>Oscarella, Octavella</i>		
		Plakinidae	<i>Plakina, Plakortis</i>		
Tetractinomorpha	Choristida	Stellettidae	<i>Stelletta, Ancorina</i>		
		Geodidae	<i>Geodia, Rhabdastrella, Erylus</i>		
		Calthropellidae	<i>Calthropella</i>		
		Pachastrellidae	<i>Pachastrella, Dercitus</i>		
		Theneidae	<i>Thenea</i>		
		Thrombidae	<i>Thrombus</i>		
		Jaspidae	<i>Asteropus, Jaspis</i>		
		Spirophorida	Tetillidae	<i>Tetilla, Cinachyra, Paratetilla</i>	
			Hadromerida	Suberitidae	<i>Suberites, Terpios</i>
				Polymastiidae	<i>Polymastia, Sphaerotylus</i>
	Spirastrellidae			<i>Spirastrella, Spheciospongia</i>	
	Clionidae			<i>Cliona, Thoosa</i>	
	Placospongiidae	<i>Placospongia</i>			
		Tethyiidae	<i>Tethya, Aptos, Xenospongia</i>		
		Chondrosiidae	<i>Chondrosia, Chondrilla</i>		
	Stylocordylidae	<i>Stylocordyla, Tethycordyla</i>			

Ceractino- morpha	Axinellida	Timeidae	<i>Timea, Diplastrella</i>	
		Latrunculiidae	<i>Latrunculia, Sigmoscepterella</i>	
		Axinellidae	<i>Axinella, Ceratopsion, Phakellia</i> <i>Auletta, Acanthella, Ptilocaulis</i> <i>Pararaphoxya, Pseudaxinella</i> <i>Homaxinella, Bubaris</i>	
		Trachycladidae	<i>Trachycladus</i>	
		Hemiasterellidae	<i>Hemiasterella, Adreus, Paratimea</i>	
		Deomoxyiidae	<i>Desmoxya, Higginsia, Mryrmekioderma</i>	
		Sigmaxinellidae	<i>Sigmaxinella, Sigmaxia</i>	
		Rhabderemiidae	<i>Rhabderemia</i>	
		Raspailiidae	<i>Raspailia, Eurypon, Cyamon</i> <i>Ectyoplasia, Echinodictyum</i>	
		Agelasidae	<i>Agelas</i>	
		Halichondrida	Halichondriidae	<i>Halichondria, Trachyopsis</i> <i>Ciocalypta</i>
			Hymeniacionidae	<i>Hymeniacion, Stylinos, Ulosa</i>
		Poecilosclerida	Mycalidae	<i>Mycale, Paraesperella, Zygomycale</i>
	Hamacanthidae		<i>Hamacantha, Pozziella</i>	
	Cladorhizidae		<i>Cladorhiza, Chondrocladia</i>	
	Biemnidae		<i>Biemna, Desmacella, Tylodesma</i>	
	Desmacionidae		<i>Desmacion, Esperioipsis</i> <i>Homeodictya, Neofibularia</i> <i>Guitarra, Echinostylinos, Crambe</i>	
			Coelosphaeridae	<i>Inflatella, Amphiastrella</i>
			Crellidae	<i>Crella, Grayella</i>
			Myxillidae	<i>Myxilla, Ectyomyxilla, Iophon</i> <i>Lissodendoryx</i>
			Tedaniidae	<i>Tedania</i>
			Hymedesmiidae	<i>Hymedesmia, Stylopus</i>
			Anchinoidae	<i>Anchinoe, Pronax, Hamigera</i>
			Clathriidae	<i>Clathria, Microciona</i> <i>Ophlitaspongia, Axociella</i>
				Nephelio- spongida
			Haplosclerida	Oceanapiidae
	Halicionidae	<i>Haliclona</i>		
	Callyspongiidae	<i>Callyspongia, Dactylia</i>		

Dictyoceratida	Adociidae	<i>Adocia, Sigmadocia</i>
	Spongillidae	<i>Spongilla, Ephydatia</i>
	Potamolepidae	<i>Potamolepis</i>
	Lumbomirskiidae	<i>Lumbomirskia</i>
	Spongiidae	<i>Spongia, Hippospongia, Leiosella</i> <i>Phyllospongia, Carteriospongia</i> <i>Lendenfeldia</i>
Dendroceratida	Thorectidae	<i>Cacospongia, Hyrtios, Ircinia</i> <i>Sarcotragus, Thorecta, Taonura</i> <i>Thorectandra, Fasciospongia</i> <i>Aplysinopsis, Smenospongia</i>
	Dysideidae	<i>Dysidea, Euryspongia</i>
	Aplysillidae	<i>Aplysilla, Pleraplysilla</i> <i>Chelonaplysilla, Dendrilla</i> <i>Darwinella</i>
	Dictyodendrillidae	<i>Igernella, Dictyodendrilla</i>
Verongida	Halisarcidae	<i>Halisarca</i>
	Aplysinidae	<i>Aplysinia, Verongula</i>
	Aplysinellidae	<i>Pseudoceratina, Psammaplysilla</i>
	Ianthellidae	<i>Ianthella</i>

Table 3-1. Chemically investigated genera in Demospongiae and their taxonomical classifications.

상기 Table에 제시된 현재 일반적으로 통용되는 분류체계를 수용하고 과 이상의 분류군(taxa)만 논의대상으로 삼아도 분류학자들간에 무수한 이견이 존재하며 다음의 의문점들이 특히 빈번히 논의되고 있다. Halichondrida목에 속하는 생물은 동일 목으로 분류되기에 충분한 유사성을 갖고 있는가? Hadromerida와 Axinellida목내의 분류군들과 Hymeniacidonidae과의 유사성 및 Haplosclerida목의 분류군과 Halichondriidae과와의 유사성은 어떠한가? Axinellida목은 정확하게 구성되었는가 아니면 Agelasidae와 Raspaliidae등의 과(family)들이 이 목에 속한 다른 그룹들과 더 분리되어 저야만 하는가? Axinellidae과내에 속하는 모든 그룹들은 Poecilosclerida와 상당한 형태적 유사성을 보이는데 독립된 분류군으로 정의가 가능한가?



Nepheliospongida는 어느 정도까지 Haplosclerida에 관련되어 있다고 보여지는가? 이 그룹은 Haplosclerida의 조상으로 볼 수 있는가 아니면 단지 진화된 Haplosclerida에 아주 밀접하게 관련된 그룹에 불과한가?

또한 무기질 골격이 결핍된 세 개의 목 Dictyoceratida, Dendroceratida, Verongida는 과거에는 단 하나의 목 Keratosa로 분류되었다. 지금은 세 개의 목들이 명백히 분리되어 발달되어 왔다고 여겨 지는 것이 일반적인 경향이기는 하나 이들 사이의 유사성은 아직도 상당한 문제점을 제기한다. 이전에는 이들의 구조적 차이가 현저할 경우에 Demospongiae강내의 2-3 종류는 무기질 골격을 희생하여 섬유질 골격을 확충시켰다고 주장함으로써 이들의 유사성을 강조하는 경향이 우세 하였다. 마지막으로 Sclerospongiae강과 다른 강들 사이의 관계가 여전히 확립되어 있지 않다는 것이다. 이들은 Demospongiae강내의 여러 그룹들과 대단히 강한 유사성을 보이기 때문에 차이점으로 석회질 골격이 강조되었다. 결론적으로 이런 형태적 분석은 과(family) 이상의 분류군에서도 무수한 문제점을 야기시켰으며 속(genus)이나 종(species)의 수준에서는 더욱 많은 문제점들이 발견되어 화학적 분류의 도입에 의한 분류체계의 확인 및 재정립이 필연적으로 요구되었다.

### 3.2.3. 화학적 분류

#### 3.2.3.1. 해양생물의 화학적 분류에 관한 일반적 고찰

형태학적 방법으로 생물을 성공적으로 분류하지 못할 때 화학적 혹은 생화학적 방법에 의한 분류가 문제점을 해결하는 유용한 수단이 되는 경우가 많다. 화학분류학의 이론적인 배경은 생물이 보유하고 있는 대사물질은 각 생물의 고유한 유전자의 명령을 받는 대사 효소들에 의하여 생성되므로 물리적 환경의 변화에 의한 영향을 적게 받는다는 점이다. 그러므로 이러한 각 생물의 고유한 화학적 특성(chemical character)은 형태적 특성을 보완 내지 대체할 수 있는 분류학상의 매우 중요한 요소가 된다.

화학분류학적 연구를 성공적으로 수행하기 위해서는 몇 가지 중요한 기준을 만족시켜야 한다. 첫째 생물의 화학적 특성이 명확해야 한다. 둘째 추출된 화합물들이 같은 종으로부터 얻어진 것들 이어야 하며 표본종이 준비되어 있어야 한다. 셋째로 탐구 대상종의 분포 범위는 분류군(taxa)내에서 자연적인 변화의 한계를 설정할 정도로 충분히 넓어야 한다. 이런 기준들이 만족되어질 때에만 화학 분류학적 연구는 신뢰할 수 있는 결과를 산출할 수 있다. 이러한 까다로운 조건 때문에 화학적 방법만으로 생물을 분류하는 예는 그리 많지 않고 오히려 고전적인 방법에 의한 분류의 문제점을 해결하거나 기존 분류에 대한 확인이나 분류학상 예외로 인정되는 생물의 분류체계상의 재배치에 주로 이용된다. 그러므로 생물의 형태학, 조직학적 자료와 화학적 특성을 혼합하는 것이 최선의 분류방법이라는 것이 학계의 공통된 견해이다. 그렇지 않고 화학적 자료에만 전적으로 의지한 분류는 육상의 피자식물(angiosperms)의 경우처럼 해석할 수 없는 미궁으로 빠지는 예가 종종 있다.

화학적 분류를 위하여 이용 가능한 생물의 화학적 자료는 단백질이나 효소의 구조, 대사물질, 특수시약에 의한 반응의 결과등 다양하나 일반적으로 2차 대사물질이 가장 널리 이용되는데 그 이유는 이들 화합물이 천연물 화학의 연구대상이어서 자료가 매우 풍부하고, 생합성적 전구물질이 명확할 뿐만 아니라 무엇보다도 flavonoids, alkaloids, terpenoids, anthraquinones, polyacetylenes, saponins, phenolics등으로 그 구조가 지극히 다양하기 때문이다.

2차 대사물질에 의한 화학적 분류는 육상생물에 대하여 대단히 활발하여 고등식물, 지의류(lichens)와 균집근충등에 대하여 탁월한 업적을 양산하였으며 흰개미류등에서는 단순한 분류에 그치지 않고 진화정도의 추정에 까지 이용되고 있다. 이에 반하여 해양생물에 대한 화학적 분류는 아직 대단히 미미한 실정으로 수 종의 생물에만 적용되고 있다.

해양생물의 화학적 분류는 해면과 강장동물에 집중되어 있다. 그 중 해면은 Bergquist 그룹에 의하여 주로 연구되었으며 steroids, terpenoids 및 alkaloids의 구조에 의한 Demospongiae강 해면의 상관관계의 규명 및 분류학적 재배치에 탁월한 결과

를 얻고 있다. 강장동물은 Fenical 그룹에 의하여 연구가 많이 되었는데 Caribbean Sea에 서식하는 수 개속(genera)의 gorgonians으로부터 추출된 terpenoids를 이용하여 종(species) 단계의 분류와 지리적 변화(geographical variation)의 규명에 대하여 우수한 결과를 얻었다. 또한 Gerhart는 기존의 결과를 종합하여 gorgonians의 분류학상의 연관관계를 제시하였다.

그러나 해면과 gorgonians를 제외한 다른 해양생물에 대한 화학적 분류의 연구는 대단히 미미하여 수 종의 홍조류와 산호 및 극피동물의 기존분류의 확인에 그치고 있는 실정이다. 그러나 최근 해양 천연물 화학 연구진에서 구조가 결정된 천연물의 수가 이미 3,000을 상회하므로 이들의 관련분야에의 응용의 일환으로서 해양생물의 화학적 분류의 가능성 및 그 한계에 대한 논의가 매우 활발하므로 가까운 장래에 우수한 결과가 양산될 것으로 예상된다.

### 3.2.3.2. 해면의 화학적 분류(I) - Dictyoceratida와 Dendroceradida목의 재배치

Dictyoceratida와 Dendroceratida목에 속하는 종들의 분류는 화학적 방법에 의하여 다수 수정되었다. 이 작업은 terpenoids를 이용하여 수행되었는데 그 이유는 terpenoids 즉 isoprene units로 이루어진 물질은 그 구조가 매우 다양하며 해면에서는 상기 두 목에서 특히 다수가 발견되기 때문이다. Bergquist는 일차적으로 terpenoids의 분포로 그룹을 분류하고 같은 그룹내에서는 브롬화된 tryptophan 유도체의 존재유무를 분류의 기준으로 삼았다. 그 결과는 Table 3-1에서 보여진다. Dictyoceratida목내에서 Spongiidae과는 9개, Thorectidae과는 14개, Dysideiidae과는 3개의 속을 가지고 있다. Dendroceratida목은 3개의 과로 나누어 지는데 Aplysillidae과는 6개, Dictyodendrillidae과는 2개, Haliscarcidae과는 1개의 속을 포함하고 있다.

Dictyoceratida와 Dendroceratida에서 추출된 terpenoids는 구조상 여섯 개의 그룹 - linear polyprenylfurans, linear furanosesterterpenoids, C<sub>21</sub> terpenoids, cyclic sesterpenoids, cyclic diterpenoids, linear polyprenylhydroquinones 그룹으로 나누어

지며 이들 여섯 그룹에는 몇 개의 소그룹이 포함된다(Fig 3-1). 이들의 존재유무로서 각각의 분류군의 동질성을 확인하고 분류군의 한계를 정의하였다. A 부류에 속하는 terpenoids는 linear polyprenylfurans로서 dictyoceratid sponges에 속하는 3개의 과에서 모두 발견되기 때문에 화학분류학적으로 크게 기여하는 대사물질은 아니다. 하지만 *Dysidea*에 속하는 여러 종들과 *Dendroceratida*목에 속하는 *Pleraplysilla spinifera* 및 *Poecilosclerida*목에 속하는 *Microciona toxistyla*에서 발견되는 단일이나 이중고리 sesquiterpenes(A1, n=0)는 화학적 분류의 중요한 지표이다.

B 부류에 속하는 것은 furanosesterpenes로서 A 그룹과 비교할 때 분포가 비교적 제한되어 있다. *Thorectidae*과에 속하는 몇 속과 *Spongia officinalis*의 소수 대사물질로 발견된다.

C 부류 terpenoids는 잘려져 나간 C<sub>21</sub> 혹은 어떤 경우에 C<sub>22</sub>인 terpenes로서 B 부류에 속하는 sesterterpene의 전구물질들로부터 생합성된 물질들로 여겨진다. C 부류인 difuranoterpenes는 단지 *Spongiidae*과에 속하는 종에서만 얻어지나 C<sub>21</sub> monofuranocarboxylic acids는 *Ircinia oros*(*Thorectidae*과)에서 B 부류에 속하는 sesterterpene들과 함께 발견되는 것으로 보고되었다. 이 연구결과는 C 부류에 속하는 잘라져 나간 sesterterpenes가 B 부류 sesterterpenes의 전구물질들로부터 유도된다는 사실을 지지한다.

D 부류 대사물질들은 4중고리 sesterpenes이며 *Spongiidae*와 *Thorectidae*과에 속하는 속에서 발견된다. 하지만 *Thorectidae*과의 경우에는 분류학적으로 *Spongiidae*과에 아주 밀접한 종들에서만 발견된다.

E 부류에 속하는 diterpenes는 해면에만 있는 아주 독특한 물질들이며 지금까지 *Spongia*(*Spongiidae*과)와 *Aplysilla*(*Aplysillidae*과)에서만 발견된다.

F 부류에 속하는 polyprenyl quinols 대사물질들은 해면동물뿐만 아니라 해조류와 원색동물(tunicates)을 포함한 많은 해양생물들로부터 얻어진다. *Dictyoceratida*내에 속하는 두 개의 과들은 F 부류 terpenoid 대사물질들을 생성한다. *Thorectidae*과는 정교한 선형 및 고리형 대사물질(F1, n=2)들을 만들고 *Dysidea*속에 속하는 종들은 변

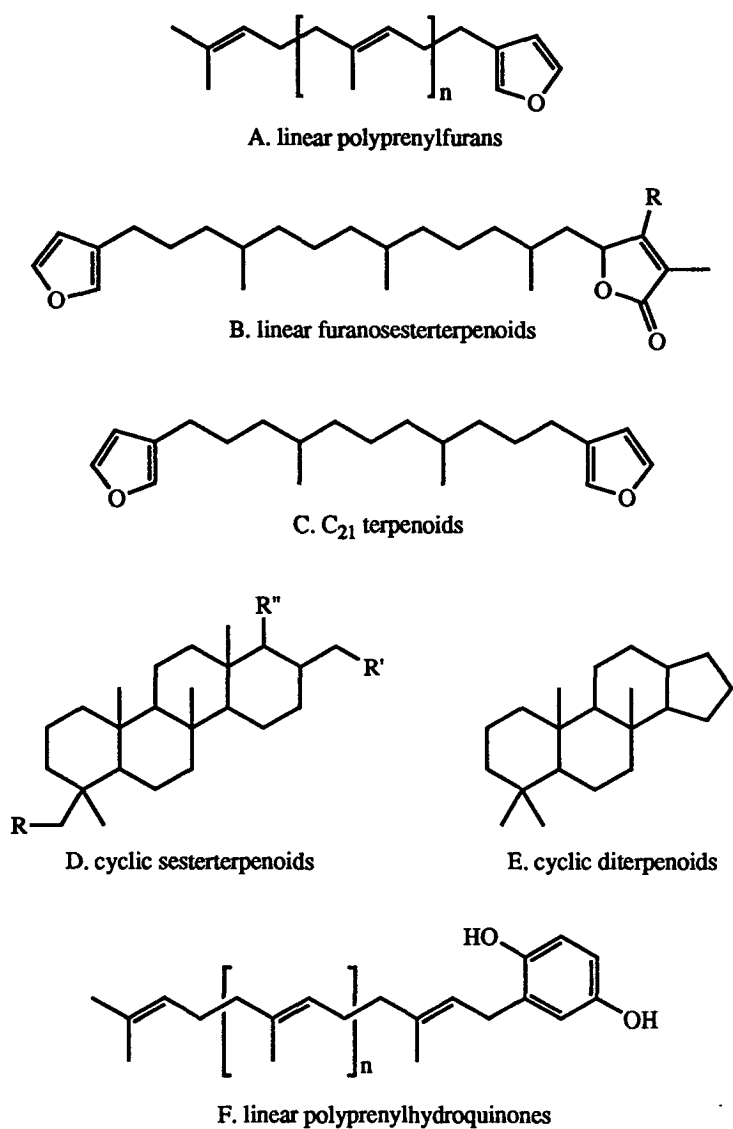


Fig. 3-1. Parent carbon skeletal classes of terpenoids and mixed biosynthetic products from dictyoceratid sponges. Classes A, B, D and F include several subclasses (cyclized forms,  $n = 1 - 3$ , R, R' and R'' = H or Me, etc). These can be utilized as biochemical characters for the chemosystematics of dictyoceratid sponges (Bergquist and Wells, 1983).

형된 terpene 골격이 있거나 없는 고리형 대사물질(F1, n=2나 4)들을 만든다.

Terpenoids의 분포에 의한 Dictyoceratida와 Dendroceratida의 화학적 분류는 기존분류를 수정하여 보다 명확한 분류체계를 수립하였으나 예외에 속하는 종이 남아 있다. 그들은 Thorectidae과에 속하는 3개의 속 즉 *Smenospongia*, *Fascaplysinopsis* 및 *Thorectandra*속이다. 이들은 전통적으로 Dictyoceratida의 1개과(Verongiidae)로 분류되다가 최근 독립된 목으로 분리된 Verongida목에 속하는 종들과 동일하지는 않으나 유사한 조직구조, 착색 정도 및 섬유질 구조를 나타내고 화학 분류학적으로도 상당한 유사성을 나타낸다. Thorectidae과에 속하는 다른 종들은 Dictyoceratida목의 전형적인 대사물질인 terpenoids를 함유하고 있으나 *Fascaplysinopsis*속은 terpenoids 대신 브롬화된 tryptophan(Verongida목은 브롬화된 tyrosine)의 유도체를 함유한다. 또, *Thorectandra*속과 *Smenospongia*속의 몇 종은 terpenoids와 함께 amino acids에서 기원한 aplysinopsins를 함유한다. 이들 3개의 속이 Dictyoceratida의 소그룹으로 잔류할지 다른 분류군(taxon)으로 이동 혹은 독립된 분류군으로 정의 될지는 현재로서 명확하지 않다.

### 3.2.3.3. 해면의 화학적 분류(II) - Verongida목의 독립

Dictyoceratida와 Dendroceratida목의 재분류와 함께 화학분류학에 의해 이루어진 가장 성공적인 사례는 Dictyoceratida목의 한 과(Verongiidae)에 속하는 Verongida목의 독립이다. Verongida목으로부터는 다양한 형태의 alkaloids즉 nitrogen을 포함한 물질들이 추출되었는데 이들의 구조적인 특이성이 이런 종류의 해면을 독립된 목으로 분류하게 된 가장 주요한 원인이다.

전통적으로 무기질 골격이 결핍되고 섬유질 골격을 가진 해면들은 하나의 목(Keratosa)이나 두 개의 목(Dictyoceratida와 Dendroceratida)으로 분류되었으며 일반적으로 후자의 것이 더 받아 들여 졌다. 나뭇가지 형태의 골격(dendritic skeleton) 및 액낭형태의 편모금 세포실(choanocyte chamber)을 가진 종들과 섬유질 골격을 완전히

결핍한 종들은 관계적으로 Dendroceratida목으로 분류되었고 이외의 모든 다른 종들은 세 개의 과(family) Spongiidae, Dysideidae, Verongiidae를 포함하는 Dictyoceratida목에 속하는 것으로 인식되었다.

화학적, 생물학적 연구결과로부터 Verongiidae과가 Dictyoceratida목으로부터 분리되어야 한다는 주장이 제기되었고 Bergquist(1978)에 의해서 하나의 독립된 목으로 분리 되었다. 이러한 분리를 지지하는 중요한 연구결과는 Verongiidae과에 속하는 종들이 대부분 뚜렷한 색깔(이들은 죽은 후에 빠른 산화를 겪는 guanidine 색소를 가지고 있어서 노란색으로부터 감청색을 거쳐 진한 자주색으로 변한다)을 나타내고, 또 뚜렷한 섬유질 구조를 가지고 있을 뿐만 아니라, Dictyoceratida와 Dendroceratida목에 속하는 종들은 태생(viviparity)을 하는데 반하여 난생(oviparity)을 한다는 점이다.

이러한 생물학적 특징들뿐만 아니라 생화학적 연구결과들도 이러한 독립된 목으로의 분리를 지지한다. Verongida목에 속하는 모든 종들은 Dictyoceratida목의 특징적 화합물인 terpenes를 함유하고 있지 않은 반면에 tyrosine으로부터 유도된 브롬화된 lactophenol계통의 대사물질들(3.3.2. 아미노산에서 유래한 물질 참조)과 aplystane 골격을 가진 sterols을 소유하고 있으며 지질(lipids)부분을 차지하는 sterols의 비율이 매우 높다(Fig 3-2).

이미 앞에서 언급한 것처럼 Verongida목에 속한 종들은 죽거나 상처를 입을 때 빠른 색깔 변화를 일으킨다. 황에 의한 노란색으로부터 감청색을 거쳐 거의 검은색을 띠는 진한 자주색으로 변한다. 이 마지막 검은 색소는 용해되지 않는다. 또한 peroxidase 효소가 *Iotrochota birotulata*로부터 분리되었다. 이들은 Verongida의 대사물질의 형성에 필수적인 생리화학적 할로겐화 반응에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 이 효소의 분리로서 Verongida목으로부터 흔히 발견되는 tyrosine계 선구물질의 친전자성 브롬화와 중간체인 arene oxide 형성을 설명할 수 있다. *Ianthella basta*로부터 얻어진 어떤 대사물질들은 arene epoxide가 참여하지 않고 중간체들의 phenyl기의 산화에 의한 짙어짐 반응에 의하여 쉽게 설명될 수 있다.

이와 같은 일련의 브롬화된 대사물질들은 지금까지 다른 해양 유기체들에게서 발

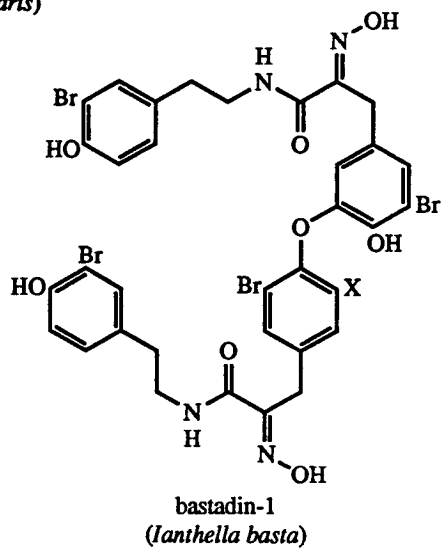
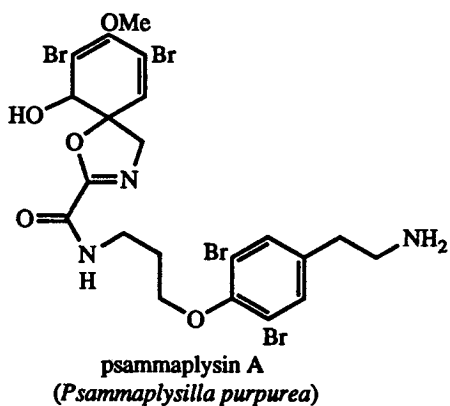
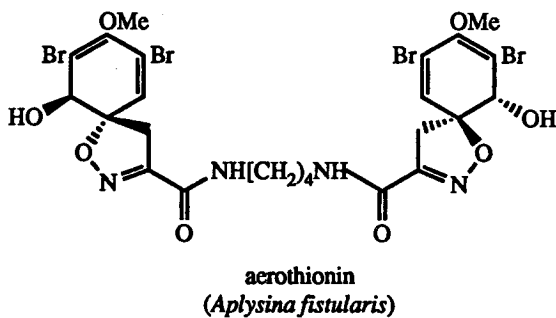
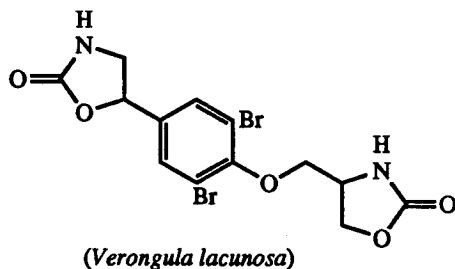
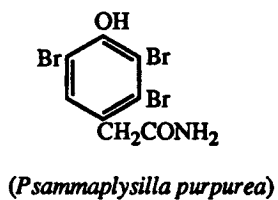
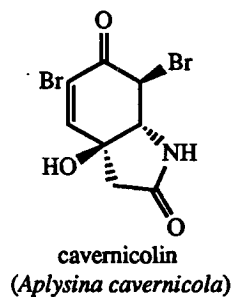
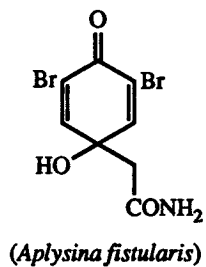


Fig. 3-2. Examples of bromotyrosine derived metabolites from the order Verongida.



견된 적이 없는 서로 구조적으로 밀접하게 관련된 화합물들로서 Verongida목의 독립을 지지하는 결정적인 증거이다. 이것과 관련해서 초기 문헌에 발표된 두 가지 잘못된 결과들이 발견되었다. 하나는 bromotyrosine 화합물들은 생성하는 어떤 종이 *Ianthella ardis*로 간주되었으나 이것이 아니라 Aplysinellidae과에 속하는 *Pseudoceratina crassa*임이 밝혀졌다. *Ianthella*속에 속하는 종들은 오스트레일리아 및 인도양과 태평양 인접부분의 적도와 온대지역에서만 발견된다. 또 다른 하나는 *Verongia spengeli*로 알려졌던 해면에 대해 화학자들에 의해서 재조사 되어진 결과 bromotyrosine 화합물대신에 aplysinopsin이라 불리는 tryptophan 대사물질들을 함유하고 있음이 확인됨에 따라 밝혀졌다. *Smenospongia echina*로 확인된 이 종은 Verongida목에 속하는 것이 아니라 Dictyotceratida목 Thorectidae과에 속하는 종으로 분류되었다. 이와 같이 아직까지는 bromotyrosine 유도체인 대사물질들을 함유하고 있는 종들은 반드시 Verongida목에 속한다는 이 일반적인 원리에 어긋나는 경우는 한 번도 없었으며 Verongida목의 화학적 동질성은 현재도 유지되고 있다.

Bromotyrosine 유도체의 존재이외에도 Verongida목의 독립을 지지하는 것은 aplystane sterols의 매우 높은 함량이다. Verongida목이외에 이 계열의 sterols이 발견된 해면은 *Haliclona* sp.와 *Jaspis stellifera*의 두 종에 불과하다. 특이한 사실은 지금까지 연구된 Aplysinidae와 Aplysinellidae과에 속하는 모든 종들이 aplystane sterols를 함유하고 있는 반면에 Ianthellidae과에 속하는 종들은 이들을 포함하고 있지 않아서 Verongida에 속하는 이들 3개과의 친소성을 유추하게 하여준다. Ianthellidae과에 속하는 종들의 분리는 독특한 섬유질 구조, 뚜렷한 소구체의 세포구조(spherulous cell structure), 다른 편모금 세포실 구조(choanocyte chamber structure)에 의해서 이루어진다. 또 sterol 함량의 차이와 브롬화된 tyrosine 화합물들의 정교함 정도에 의해서 보강되어진다. 생화학적인 관점에서 보면 Aplysinidae와 Aplysinellidae과는 아주 밀접한 관계에 있다.

#### 3.2.3.4. 해면의 화학분류학적 접근에 따르는 문제점

해면의 분류는 화학적 방법에 의하여 많은 발전이 있어 왔으나 이 방법의 일률적 적용은 한 가지 중요한 문제점을 내포한다. 그것은 해면에서 추출된 천연물의 진정한 생산주체가 무엇인가 하는 점이다. 일반적으로 해면동물의 표면, 관체계(canal system) 및 신체의 대부분을 차지하는 세포간질(intercellular matrix)에는 다량의 착생 생물(epiphytes)이나 microalgae, bacteria등을 포함한 많은 다른 유기체들이 공생한다. 예를 들면 *Aplysina cavernicola*의 경우는 조직 부피의 38%가 bacteria이며 이것은 실제 세포부피의 거의 2배에 해당한다. 따라서 해면으로부터 추출된 물질이 해면의 고유한 대사물질인지 공생하는 미생물 혹은 미세조류의 대사 물질인가의 구분이 어려운 경우가 종종 있다. 어떤 특별한 물질에 대한 두 가지의 가능한 경로가 있을 수 있다. 하나는 해면동물과 공생생물들간의 상호작용에 의해서 생길 수 있거나 또 다른 하나는 공생생물에 의해서 제공된 전구물질이 해면동물의 대사과정을 거쳐 생성되는 경우이다.

두 가지 경우 모두 공생생물의 종류가 다른 경우에는 동일한 해면에서 추출된 화합물의 구조가 판이하여 결과적으로 동일 해면을 복수의 분류군에 포함시키는 경우가 발생할 우려가 있으며 특이한 환경에만 서식하는 종보다 넓은 환경에 걸쳐 서식하는 즉 다양한 생물을 공생체로 함유하는 종에서 이러한 문제가 발생할 가능성이 더욱 크다.

이러한 문제점과 관련하여 해면의 천연물 화학적 예외로 인정되는 *Dysidea*속의 경우는 유명하다. 일반적으로 *Dysidea*속에 속하는 해면은 주요한 2차 대사물질로 sesquiterpenes나 sesquiterpene quinols을 생성하는 것으로 알려져 있다. 하지만 가장 연구가 많이 된 *Dysidea herbacea*의 경우를 보면 다른 종들과는 달리 terpenoids, trichloroalkaloids, polybromodiphenyl ethers등 구조적으로 연관이 전혀 없고 기원도 서로 상이한 물질들을 함께 보유하고 있는데 이 대사물질들의 구성비율은 시료를 채취한 지역에 따라 큰 차이를 보이고 있다. 따라서 이들중 최소한 일부는 공생하는 광합

성 생물에 의하여 합성된 것으로 추측되고 있다.

화합물의 생성주체와 관련된 또 다른 문제는 해면의 복합체의 처리문제이다. 해면은 자주 다른 종류의 해면과 복합체를 형성하며 이러한 복합체들은 먼저 같은 생물끼리 분리한 후에 추출하여야 한다. 이것도 간단한 문제가 아니며 해면의 특징에 따라 분류할 수 있는 전문가를 필요로 한다. 이 문제에 대한 간단한 해결책은 없으며 많은 노력을 필요로 한다.

결론적으로 해면의 분류에 있어서 화학적 방법은 형태적 방법의 문제점을 수정하여 많은 진보를 가져 왔으나 아직 초기단계에 머물러 있으며 미래에도 계속적인 수정이 예상된다.

### 3.3. 해면동물의 대사물질

해면의 대사물질의 수는 1,000을 상회하여 대형 해조류와 더불어 해양 천연물의 가장 중요한 원천으로 인식되고 있다. 더우기 근래에 들어 대형 해조류에서 추출된 신물질의 수가 감소하는 경향을 보임에 따라 상대적으로 해면의 중요성은 더욱 증가하고 있고 이러한 경향은 미래에도 상당 기간 지속될 것으로 예상된다. 또한 신물질중 생리활성물질의 출현빈도 또한 매우 높아 현재 물질특허를 획득한 해양 천연물의 상당수가 해면에서 추출되었다. 이들중 현재 의약품으로의 개발도중에 있는 소염제 *manoalide*, 항암제 *discorhabdins*, 항바이러스제 *nortopsentins* 등은 잘 알려져 있다.

이와 같이 해양 천연물에서 중요한 위치를 차지하고 있는 해면의 대사물질의 체계적인 분석은 대단히 어려운 작업이다. 해면의 대사물질은 그 수가 대단히 많을 뿐 아니라 생합성적 근원이 *mevalonate*, *amino acids*, *polyketides*, *bases* 등으로 다양하고 더우기 이들중 상당수가 복수의 생합성적 기원을 갖는 *mixed biosynthetic products*이거나 생합성적 기원을 추론할 수 없는 물질이어서 명확한 구조적 분류를 하기 어렵기 때문이다. 또한 해면의 생물학적 분류군(*taxa*)에 따른 대사물질의 고찰은 해면의 분류 자체가 상당부분 논란의 대상일 뿐 아니라 동일 혹은 유사한 물질이 분류체계상 전혀 다른 생물에서 추출된 예가 많아 체계적인 고찰이 불가능하다.

본 연구에서는 부득이 대사물질을 크게 *polyketides*, *amino acids*로부터 기원한 물질, *terpenoids*, *bases* 및 기타의 물질로 구분하고 각각의 그룹에서 출현빈도가 높거나 구조가 단순한 물질부터 점차로 구조가 복잡하거나 예외적인 물질로 관심을 이동하는 방식을 취했다. *Mixed biosynthetic products*는 그 주된 탄소골격의 기원에 따라 상기의 그룹에 포함시켰으며 주된 탄소골격의 판정이 어려운 경우에는 배열상 우선순위(*polyketides*에서 *bases*까지)의 분류군에 포함시켰다.

### 3.3.1. Polyketides

생물의 지방대사의 일반적인 과정은 acetyl CoA로부터 ketides를 거쳐 fatty acids와 lipids를 형성하는 것이다. 그러나 ketides가 fatty acids로 환원되지 않고 중합을 거듭하여 polyketides를 형성하기도 한다. 천연물 화학에서는 정상적인 지방대사를 벗어나 형성된 2차 대사물질들을 polyketides라고 총칭한다. 이 계열의 물질들은 해면의 천연물중 약 20%를 차지하고 있으며 다양한 작용기와 생리활성도를 갖고있는 경우가 많다.

Linear polyacetylenes이나 그와 구조적으로 유사한 포화 및 불포화 지방은 해면동물의 대사물질로 대단히 빈번하게 추출된다. *Reniera fulva*는 5개의 diacetylenes (1)-(5)을 포함하고 있다. 이 중에서 (2)와 (3)은 bromovinyl 부분을 가지고 있다. 이 들중 세 개의 polyacetylenes[(1), (4), (5)]이 합성되었다.

*Xestospongia muta*로부터 분리된 C<sub>16</sub> acetylenic acid(6)는 2개의 conjugated vinyl기를 가지고 있으며 생체내에서 항종양 효과와 CNS 효과를 보인다. 오스트레일리아의 Townsville근처에서 채집한 *Xestospongia testudinaria*로부터 브롬화된 bisacetylenic acid(7)가 얻어 졌다. 홍해에서 채집한 *Xestospongia*속으로부터 주대사물질로 동일한 물질이 methyl ester의 형태로 분리되었으며 이 물질의 구조는 분광 데이터의 분석에 의하여 결정되었다. Vanuatu에서 채집한 *Xestospongia*속으로부터 3개의 새로운 polyacetylene alcohols인 melynies A(8), B(9) 및 C(10)가 분리되었다. 이 melyne들의 구조는 분광 데이터에 의하여 확인되었다. Melyne A는 장속에 사는 원생동물 *Giardia*에 생리 활성도를 보인다.

Bahamas에서 채집된 *Cribrachalina dura*의 시료로부터 항암효과를 보이는 acetylenic lipid인 duryne(11)이 얻어 졌다. Duryne은 P388 murine leukaemia 및 결장(colon), 허파, 사람의 종양세포의 성장을 억제한다. 이러한 세포치사성 독성물질(cytotoxin)인 duryne(11)은 화합물의 대칭성을 이용한 방법으로 합성되었다.

홍해에서 채집한 *Siphonochalina*속으로부터 4개의 acetylene 유도체들(12)-(15)이 분리되었다. *Siphonochalina truncata*로부터 이들과 구조적으로 대단히 유사한 C<sub>23</sub>

polyacetylene 유도체인 siphonodiol(16)이 얻어 졌다. 일반적으로 lipids의 생합성적 경로에 있어서 탄소의 수가 홀수인 것과 짝수인 lipids는 생합성적 중간체가 다르다. 그러나 *Siphonochalina*속의 경우 탄소수가 짝수 및 홀수인 것이 모두 얻어 졌기 때문에 이 생물의 생합성적 효소체계에 대하여 상당한 흥미를 불러 일으키고 있다.

Petrosynol(17)과 petrosynone(18)은 일본에서 채집한 *Petrosia*속의 구성성분들이다. Petrosynol은 통용명칭 없이 '*Tetrosia*'(후에 *Petrosia*로 수정됨)속으로부터 얻어 졌다는 것이 이전에 보고된 바 있다. Petrosynol(17)은 항미생물 작용을 나타내며 불가사리알의 세포분열을 억제한다. 이 물질의 절대배율은 CD 방법에 의하여 확인되었다. *Petrosia ficiformis*로부터 4개의 새로운 polyacetylene들인 petroformynes-1(19), -2(20), -3(21) 및 -4(22)가 분리되었다. 이들의 구조는 분광학적 방법에 의해서 결정되었다. Petroformynes (19)-(22)는 brine shrimp와 섬계 수정란에 세포치사 작용을 보인다.

*Raspailia pumila*로부터 얻어진 (+)-raspailyne A(23)는 acetylenic aldehyde로부터 유도된 enol ether glyceride로서 그 구조가 상당히 특이하다. *R. pumila*로부터 얻어진 조추출물(crude extract)들이 제초 및 항진균 효과를 보이는 것으로 보고되었으나 (+)-raspailyne-A의 작용은 아닌 것으로 확인되었다. 또 *Raspailia pumila*와 *R. ramosa*의 시료로부터 raspailyne A를 포함한 11개의 raspailyne 유도체들의 혼합물이 얻어 졌다. Raspailyne 유도체들에 존재하는 enol ether 결합을 끊기 위하여 singlet oxygen이 아닌 일반 산소에 의한 산화성 분해방법이 연구되었다.

North Sea에서 채집한 *Ficulina ficus*의 시료로부터 부대사물질로 항암 효과를 보이는 ficulinic acids A(24)와 B(25)가 추출되었다. 이 대사물질들은 일반적으로 해면에서 발견되는 methyl기를 가진 긴 사슬이 있는 지방산과 달리 methyl기의 위치가 사슬의 끝이 아니라 중간에 위치하고 있다. *Jaspis stellifera*로부터 얻어진 가지를 가진 지방산 (26)와 (27)의 생합성에 관해 연구한 결과 긴 사슬을 가진 지방산들에 접합되어 있는 methyl기와 같은 가지들이 긴 사슬이 완성된 후에 생성된 것이 아니라 가지를 가진 짧은 사슬들이 서로 연결됨으로써 형성된다는 사실이 밝혀졌다. 또한

peroxide인 plakortin(44)의 구조는 분광 및 화학 데이터에 의해서 결정되었다. *P. zygompha*로부터 plakortin에 대응하는 산 plakortic acid(45)가 아주 낮은 수율로 얻어진다. 이 물질은 plakortin(44)보다 더 강한 생리활성도를 가지며 특히 항진균 효과가 크다. *P. halichondrioides*의 또 다른 시료로부터 방향족 화합물들인 (46)-(48)이 얻어졌다. 2개의 주대사물질들인  $\delta$ -lactone(46)과  $\gamma$ -lactone(47)은 cyclopropyl-carbinol-homoallylic alcohol 자리옮김 반응에 의하여 서로 구조적으로 관련되어 있다. *P. halichondrioides*의 세 번째 시료에서 3-epi-plakortin(49)과 9,10-dihydro-3-epi-plakortin(50)이 얻어졌다. *P. halichondrioides*의 네 번째 시료에서는 methyl ester(51)가 추출되었다. Plakortis속으로부터 탄화수소(52)와 함께 두 개의 불안정한 cyclic peroxide인  $\gamma$ -lactone(53)과 산(54)이 아주 낮은 수율로 얻어졌다.

*Chondrosia collectrix*의 에탄올 추출물에서 tetrahydrofuran 유도체들(55)-(58)과 diol(59)이 분리되었다. Fiji에서 채집한 *Xestospongia*속으로부터 항암효과를 보이는 2개의 cyclic peroxide인 xestins A(60)와 B(61) 및 (5R)-2-oxo-2,5-dihydrofuran-5-acetic acid methyl ester(62)가 얻어졌다. Xestins A와 B의 구조와 상대배열은 <sup>1</sup>H NMR 짝지움 상수를 포함한 분광 데이터를 이용해서 결정되었다. *Chondrilla*속의 대사물질인 chondrillin(63)은 xestin B와 유사하게 (3S\*,6R\*)의 입체화학적 구조를 갖고 있다. 또 Okinawa에서 채집한 *Plakortis lita*로부터도 동일한 물질이 분리되었으며 입체화학적 구조는 NOE 실험에 의해서 (3S\*,6R\*)로 확인되었으며 위에서 언급한 결과와 잘 일치한다. 이 물질은 강력한 항백혈병 효과를 보이는 것으로 알려져 있다. Okinawa에서 채집한 *Plakortis*속으로부터 추출된 plakorin(64)은 chondrillin(63)의 입체이성체로서 강력한 근소포체(sarcoplasmic reticulum) Ca<sup>++</sup>-ATPase activator이다. Plakorin의 입체화학적 구조는 알려진 화합물들의 분광 데이터와 비교함으로써 결정되었다.

해면은 일반적인 긴 사슬의 lipids 이외에도 질소를 함유하고 있는 mixed biosynthetic lipids도 다수 함유한다. 긴 사슬을 가진 18개의 aliphatic  $\alpha,\omega$ -bis-isothiocyanates와 3개의  $\alpha$ -isothiocyano- $\omega$ -formyl 유도체가 Fiji 제도에서 채집한

*Pseudaxinyssa*속으로부터 분리되었다. 주구성성분들인 (65; n=14), (66; n=16) 및 (67; n=15)은 모두 같은 길이의 지방족 사슬(C<sub>18</sub>)을 가지고 있다. 이들은 뒤에 언급할 Axinellidae의 대표적 대사물질인 terpenoids처럼 isothiocyanate기를 보유하고 있다. 그러나 이들은 terpenoid isothiocyanates와는 달리 대응하는 isocyanides나 formamides를 수반하지 않는다. 이것은 이들이 다른 생합성적 경로를 통하여 형성된다는 것을 보여 준다.

*Laxosuberites*속으로부터 6개의 5-alkyl-pyrrole-2-carbaldehydes (68)-(73)이 분리되었다. Cyanohydrin인 (73)은 일반적으로 알려진 cyanohydrin 계통의 화합물들에 비하여 매우 높은 안정성을 가지고 있다. 이 물질들에 관한 분광학적 데이터는 *Oscarella lobularis*로부터 얻어진 대사물질인 3-alkylpyrrole-2-carbaldehyde들의 데이터와 유사하다. Okinawa에서 채집한 *Theonella swinhoei*의 시료로부터 4개의 새로운 pyridine alkaloid들인 theonelladins A-D(74)-(77)가 분리되었으며 이들의 구조는 분광 데이터에 의하여 결정되었다. Fiji군도에서 채집한 *Niphates*속으로부터 항암효과를 보이는 2개의 특이한 대사물질들인 niphatyne A(78)와 niphatyne B(79)가 얻어졌다. Niphatyne들은 alkyl 사슬에 존재하는 acetylenic bond의 위치에만 차이가 나는 이성체들이다. *Dysidea fragilis*로부터 azacyclopropene 고리를 포함하고 있는 dysidazirine(80)이 분리되었으며 그 구조는 분광 데이터와 화학적 방법에 의하여 결정되었다. 이 물질은 항암효과를 보이며 *P. aeruginosa*, *C. albicans* 및 *S. cerevisiae* 등의 미생물에 대한 항생효과를 나타낸다.

해면동물의 대사물질들중에 가장 복잡하고 흥미있는 계통의 하나는 polycyclic ether이다. Acanthifolicin(81)과 okadaic acid(82)는 항암효과를 보이는 이 계통에 속하는 물질들이다. *Pandaros acanthifolium*의 대사물질인 acanthifolicin(81)은 C<sub>38</sub> 골격의 긴 사슬을 가진 polyether로서 episulphide기를 가지고 있다는 점에서 특이하다. 이 물질의 구조와 절대배열은 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. Okadaic acid(82)는 일본에서 채집한 *Halichondria okadai*와 Caribbean Sea에서 채집한 *H. melanodocia*로부터 각각 독립적으로 얻어졌으며 이 물질의 전합성 과정은 5개의



communications에 발표되었다. Okadaic acid의 2-bromobenzyl ester의 결정구조를 X선으로 분석한 결과 anthifolicin과 okadaic acid사이에는 구조적으로 아주 밀접한 관련이 있다는 사실이 확인되었다. Zn/Cu를 사용하여 anthiofolicin(81)에 존재하는 황을 제거하면 이 물질이 okadaic acid(82)로 바뀐다. Okadaic acid는 쌍편모조류 *Prorocentrum lima*의 대사물질로 알려져 있기 때문에 acanthifolicin과 okadaic acid는 해면에 공생하는 미생물이나 미세조류에 의하여 생성되는 것으로 여겨진다. Norhalichondrin A(83)는 okadaic acid (81)와 마찬가지로 *Halichondria okadai*로부터 얻어진 항종양 효과를 가진 macrolide이며 이 물질의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다.

Polyether외에도 다수의 macrolides나 거대물질이 해면에서 추출되었다. 이들은 대단히 복잡한 구조와 강력한 생리 활성도로 해양 천연물 화학에서 가장 주목받는 그룹의 물질이며 유기화학, 약학등 관련분야에서도 중요한 연구대상이다. Swinholide A(84)는 *Theonella swinhoei*의 시료로부터 얻어진 항박테리아 및 항진균 효과를 가진 macrolide이다. 이 물질의 구조는 대응하는 tetraformyl 유도체들의 2차원적 핵자기 공명 분광 데이터를 분석함으로써 밝혀졌다. 이 물질은 오랜 기간 단일체로 여겨 졌는데 단일체와 이합체의 구분은 천연물의 구조결정에서 가장 어려운 작업중의 하나이다. 이 물질은 최근  $^1\text{H}$ 와  $^{13}\text{C}$  NMR에서 나타난 swinholide A(84)의 분광 데이터를 재검토하고 비대칭적인 단일 치환체를 합성해 본 결과에 의하여 이전에 제시된 단일체에서 대칭적인 이합체로 수정되었다.

일본에서 채집한 *Theonella*속으로부터 항암효과를 보이는 2개의 macrodiolides (이합체형태의 macrolides)인 bistheonellides A(85)와 B(86)가 추출되었다. Bistheonellide A는 알려진 화합물인 misakinolide-A와 동일한 것으로 확인되었다. 하지만 이전에 제시된 misakinolide-A의 구조는 부정확한 단일체 형태의 구조였다. Vanuatu에서 채집한 *Spongia mycofijiensis*의 시료로부터 얻어진 fijianolides A(87)와 B(88)가 인도네시아에 서식하는 *Hyatella*속으로부터 추출된 isolaulimalide(89)와 laulimalide (90)와 동일한지는 명백하지 않다. 항암효과를 보이는 이 물질들의 분광

데이터들이 서로 다른 용매에서 측정되었기 때문에 비교가 불가능하다. 제시된 구조들은 C-5와 C-9에 지정된 형태(conformation)가 서로 다르다. 이 문제를 해결하기 위해서는 가까운 장래에 입체화학적 구조를 제시한 논문이 발표되어야 할 것이다.

카리브해에서 채집한 *Tedania ignis*의 시료로부터 강력한 항암효과를 보이는 18 각형 macrolide tedanolide(91)가 얻어졌다. 이 물질의 구조와 절대배열은 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. Tedanolide는 대단히 낮은 수율로 얻어지기 때문에 아마 공생생물에 의하여 생성된 물질로 여겨진다.

*Discodermia calyx*에서 분리된 calyculin A(92)는 탁월한 항종양 효과를 가진 대사물질로서 phosphate기를 가지고 있으며 이 물질의 복잡한 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. 또 다른 *D. calyx*의 시료로부터 항암효과를 보이는 새로운 3개의 대사물질들인 calyculins B(93), C(94) 및 D(95)가 얻어졌다. 이들의 구조는 알려진 대사물질 calyculin A(92)의 분광 데이터와 비교함으로써 결정되었다.

연체동물 *Hexabranhus sanguineus*와 이 동물의 egg mass에서 이전에 추출되었던 kabiramide C(96)가 Palau에서 채집한 *Halichondria*속으로부터 주대사물질들로 추출되었다. 동일한 물질이 피식자의 화학적 방어에 이용되고 이에 선택적으로 진화된(co-evolution) 포식자가 피식자로부터 얻은 물질을 이용하여 개체의 방어수단으로 이용하는 예는 많으나 *Hexabranhus*의 경우처럼 먹이사슬에서 획득한 물질을 다음 세대의 방어에 까지 확장하여 이용하는 예는 대단히 드물어 화학 생태학적인 측면에서 큰 주목을 끌고 있다.

Kwajalein 군도에서 채집한 *Halichondria*속으로부터 항진균 효과를 보이는 새로운 macrolide인 halichondramide(97)가 얻어졌다. 이 물질의 구조는 분광 데이터에 의하여 밝혀졌으나 자세한 입체화학적 구조는 아직까지 결정되지 않았다. Palau에서 채집한 *Halichondria*속으로부터 주대사물질로 이미 전에 보고된 halichondramide(97)뿐만 아니라 5개의 소수 대사물질들인 macrolides가 얻어졌다. Dihydro-halichondramide(98), isohalichondramide(99), acid(100), imide(101) 및 ester(102)의 구조는 halichondramide(97)와 분광 데이터를 비교함으로써 결정되었다.

서로 무관한 2개의 해면으로부터 항바이러스 대사물질들인 mycalamide A(103)와 onnamide A(104)가 분리되었다. Mycalamide A는 New Zealand에서 채집한 *Mycale*속으로부터 얻어 졌고 onnamide A는 Okinawa에서 채집한 *Theonella*속으로부터 얻어 졌다. 이 물질들의 구조는 결사술의 크기와 성질에만 서로 다르며 육상생물인 투구벌레 *Paederus fuscipes*로부터 추출된 pederin(105)과 유사한 구조를 가지고 있다. Mycalamide A(103)와 onnamide A(104)의 구조는 분광 데이터의 분석에 의하여 확인되었으며 입체화학적 구조는 pederin(105)과 동일한 것으로 간주되었다.

기생충에 대한 강력한 생리 활성도를 나타내는 2개의 특이한 bisoxazoles인 bengazoles A(106)와 B(107)가 Fiji에서 채집한 Jaspidae과에 속하는 해면으로부터 분리되었다. Bengazoles의 구조는 <sup>1</sup>H NMR 데이터와 molecular modelling에 의해서 결정되었다. Jaspidae과에 속하는 종으로부터 특이한 이종고리(heterocyclic) 화합물들인 bengamides A(108)와 B(109)가 얻어 졌으며 그 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. 이 물질들은 항미생물 및 항암작용과 함께 기생충을 구제하는 효과를 가진다. Fiji 제도의 Benga Lagoon에서 채집한 Jaspidae과에 속한 종으로부터 알려진 대사물질들인 bengamides A(108)와 B(109), bengazoles A(106) 및 B(107)와 함께 새로운 화합물들인 bengamides C(110), D(111), E(112), F(113) 및 isobengamide E(114)가 분리되었다. *Spongia mycofijiensis*로부터 분리된 mycothiazole(115)은 thiazole 고리를 포함하는 특이한 형태의 lipid로서 역시 기생충을 구제하는 약효를 가지고 있다. 이 물질의 구조는 분광 데이터의 분석에 의하여 결정되었다.

Latrunculins는 그들의 특이한 thiazolidinone 구조와 강력한 어류독성(ichthyotoxic)으로 유명한 macrolides이다. *Latrunculia magna*로부터 lactrunculins A와 B가 얻어 졌다. Latrunculin A(116)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 2-thiazolidinone 고리를 가진 16각형 macrolide라는 것이 결정되었다. Latrunculin B(117)는 A와 관련된 14각형 macrolide이며 (+)-latrunculin B는 입체화학적으로 잘 조절된 반응경로에 의하여 합성되었다. 구조와 활성도간의 관계에 대한 연구의 일환으로 latrunculin B에 대한 여러 가지 반응들이 보고되었으나 반응 생성물들

의 활성도에 대해서는 아직 보고되지 않았다. Latrunculin들의 어류독성은 아마 출혈을 야기시키는 이 물질들의 능력때문으로 여겨진다. 쥐의 신경원 세포(neuroblastoma)와 섬유아 세포(fibroblast cell)에 작용하는 latrunculins의 역할에 대해 연구한 결과 작은 사상체(microfilament)들의 체계가 크게 변질되어 세포형태에 가역적 변화들을 야기시킨다는 것이 증명되었다. 다른 *L. magnifica*의 시료로부터 2개의 부대사물질들인 latrunculins C(118)와 D(119)가 분리되었으며 이들의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. 또 다른 *L. magnifica*의 시료로부터 latrunculin M(120)이 분리되었으며 이 물질의 구조는 분광 데이터와 화학적 방법에 의하여 결정되었다.

해면으로부터는 다수의 macrocyclic quinolizidine 혹은 bisquinolizidine계 alkaloids가 추출되었다. *Petrosia seriata*의 어류독성은 이들 alkaloids에 의한 것이다. *P. seriata*로부터 얻어진 어류독성물질인 petrosin(121)은 대칭적인 bis-quinolizidine alkaloid이다. X선 결정구조 분석은 이 물질이 16각형 고리를 가지고 있다는 것을 보여 준다. 2개의 새로운 bis-quinolizidine인 petrosin-A(122)와 petrosin-B(123)는 petrosin(121)의 입체이성체이다. 이 후에 petrosin-A의 구조는 2D-NMR 연구결과에 의하여 수정되었다. *Xestospongia exigua*로부터 xestospongina-A(124)과 xestospongina-B(125)가 분리되었다. 이 물질들의 구조는 분광 데이터에 의하여 결정되었다. 질소의 기화학적 구조는 IR 분광 데이터를 분석하여 Bohlmann bands의 존재 유무에 의하여 결정되었다. Xestospongins들은 혈관 이완제(vasodilator)로 이용되고 있다.

Sarain들은 지중해에 서식하는 *Reniera sarai*로부터 얻어지는 특이한 5중고리를 가진 quinolizidine alkaloids이다. Sarain-1(126)과 sarain-2(127)의 구조들은 500 MHz 2D-NMR 분광 데이터에 의해서 결정되었다. 지중해에 서식하는 또 다른 *R. sarai*의 시료로부터 특이한 alkaloid들이 계속해서 분리되었다. 이 해면의 소수 구성성분인 isosarain-1(128)의 구조는 분광학적 방법에 의해서 제시되었다. Sarain-A(129)의 구조는 대응하는 diacetate의 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. Sarain들은 쥐에게

약한 독성을 나타내며 진딧물(aphid)인 *Macrosiphum euphorbiae*과 치즈 벌레(mite)인 *Tetranychus urticae*에게는 중간 정도의 독성을, 그리고 brine shrimp인 *Artemia salina*에게는 아주 강한 독성을 나타낸다. 이들은 또 유기합성의 촉매제로 널리 이용되는 crown ether와 유사한 상이동 촉매(phase-transfer catalyst)로도 작용한다.

Manzamines는 quinolizidine이나 유사한 질소를 포함하는 lipids에  $\beta$ -carboline이 결합된 alkaloids이다. *Haliclona*속으로부터 항종양 효과를 보이는 특이한 alkaloid인 manzamine A hydrochloride(130)가 얻어졌다. 이 물질의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었으며 전에 *Pellina*속에서 keramamine B와 함께 얻어진 대사물질인 keramamine A와 동일한 것으로 밝혀졌다. 이 물질 역시 X선 결정구조 분석에 의하여 구조가 결정되었다. Keramamine B의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었으나 뒤에 그 구조가 수정되었다. Keramamine들은 항미생물 효과를 보인다. Manzamine A라는 명칭이 keramamine-A에 대하여 우선권을 가진다. Okinawa에서 채집한 다른 *Haliclona*속으로부터 manzamine A와 함께 manzamines B(131)와 C(132)가 얻어졌다. 이 새로운 alkaloid들은 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. Okinawa에서 채집한 *Xestospongia*속으로부터 항암효과를 보이는 manzamines E(133)와 F(134)가 분리되었으며 이들의 구조는 manzamine A와 분광 데이터를 비교함으로써 결정되었으나 후에 수정되었다. 수정된 manzamine F의 구조는 keramamine B와 동일한 것으로 확인되었다.

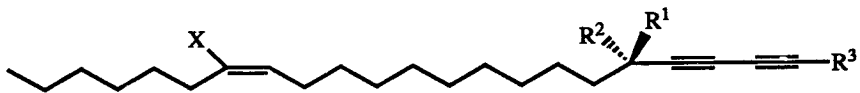
이외에도 *Haliclona*와 *Halichondria*속으로부터 수 개의 lipid-alkaloids가 추출되었다. Papua New Guinea에 서식하는 *Haliclona*속으로부터 항진균 alkaloid인 papuamine (135)이 분리되었으며 이 물질의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. Palau에서 채집한 *Haliclona*속(cf. *H. hornelli*)은 부대사물질인 papuamine(135)과 주대사물질인 haliclonadamine(136)를 함유하고 있다. Haliclonadamine은 papuamine의 부분입체 이성체이며 역시 항진균 효과를 보인다. Haliclonadamine의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다.

또한 일본에서 채집한 *Haliclona*속으로부터 항암효과를 가지는 2개의 새로운

macrocyclic alkaloid들인 haliclamines A(137)와 B(138)가 얻어 졌으며 그 구조는 분광 데이터와 화학적 방법에 의하여 결정되었다. 이들은 시험관내에서 L1210과 P388 백혈병 세포의 성장을 억제하며 섬계알의 세포분열을 억제한다.

Lipid 사슬과 guanidine기를 가진 화합물들이 해면동물의 대사물질들로 발견되었다. *Acarus erithacus*의 대사물질들인 acarnidines(139)-(141)는 homospermidine과 3개의 carboxylic acids의 amide 유도체들이다. Polyamines인 이 물질들은 약간의 항바이러스 효과 및 다양한 미생물들에 대한 항미생물 효과를 보인다. Acarnidines를 합성하는 일반적인 반응경로가 보고되었다.

Ptilocaulin(142)과 isoptilocaulin(143)은 *Ptilocaulis* aff. *P. spiculifera*로부터 분리된 항미생물 및 항암효과를 보이는 2개의 cyclic guanidine들이다. 이 물질들에 대해 처음에 제시된 구조들은 틀렸기 때문에 수정되었다. Ptilocaulin의 입체화학적 구조는 (+)-(R)-5-methylcyclohexenone을 출발물질로 하여 핵심반응 중간체를 만들기 위한 과정으로 tropolone을 이용한 전합성에 의하여 결정되었다. Ptilocaulin(142)은 4개의 새로운 반응경로에 의해서 합성되었다. 이 중에 하나는 위에서 언급한 경로이며 또 다른 2개는 핵심이 되는 3중고리 체계를 형성하기 위하여 [3+2] cycloaddition 반응을 이용하였다. 재미있는 점은 둘 다 cycloaddition 반응을 이용하였지만 각각 다른 탄소고리 체계를 도입하는데 이용하였다는 것이다. 나머지 하나는 핵심반응 단계로 광화학적 자리옮김 반응을 이용한 것이다. Ptilomycalin A(144)는 카리브해에 서식하는 *Ptilocaulis spiculifera*과 홍해에 서식하는 *Hemimycale*속으로부터 얻어진 다중고리 guanidine alkaloid이다. 이 물질의 구조는 분광 데이터에 의하여 결정되었으며 항종양, 항바이러스 및 항진균 효과를 보인다.



(1) : X = H, R<sup>1</sup>R<sup>2</sup> = O, R<sup>3</sup> = H

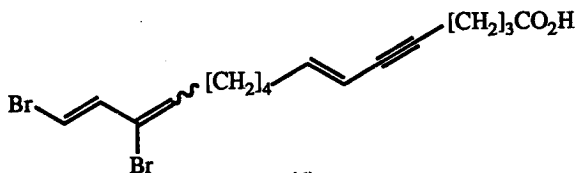
(2) : X = Br, R<sup>1</sup>R<sup>2</sup> = O, R<sup>3</sup> = H

(3) : X = Br, R<sup>1</sup> = OH, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H

(4) : X = H, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = CH<sub>2</sub>OH

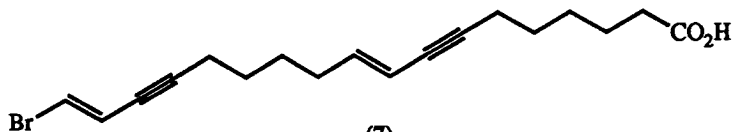
(5) : X = H, R<sup>1</sup> = OH, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = CH<sub>2</sub>OH

(*Reniera fulva*)



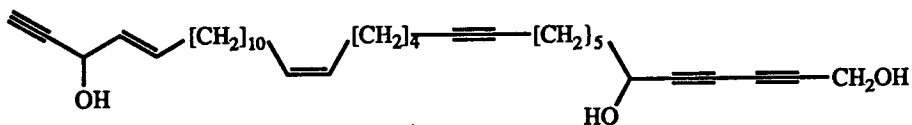
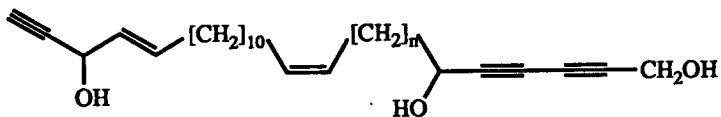
(6)

(*Xestospongia muta*)

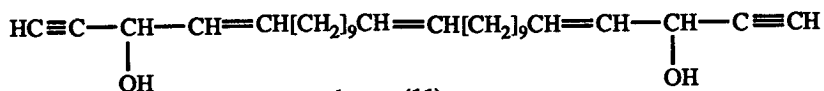


(7)

(*Xestospongia testudinaria*)

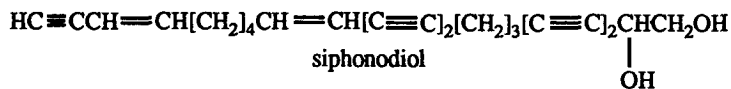
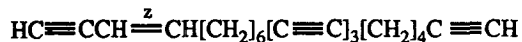
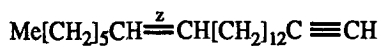


melynes A (8, upper, n = 10), B (9, upper, n = 9)  
and C (10, lower) (*Xestospongia* sp.)

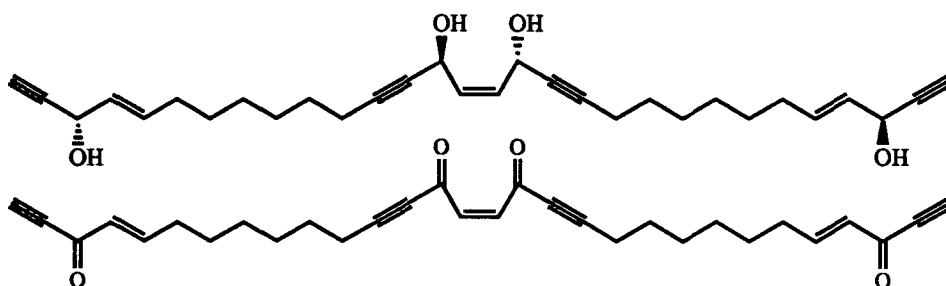


duryne (11)

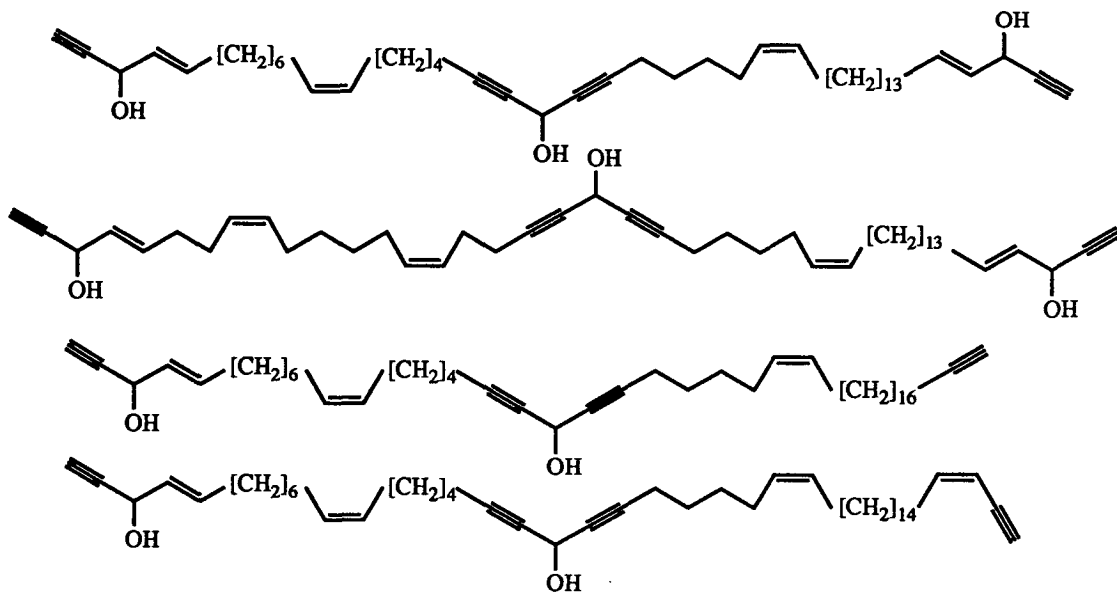
(*Cribrochalina dura*)



acetylenic lipids (12 - 16)  
(*Siphonochalina truncata*)

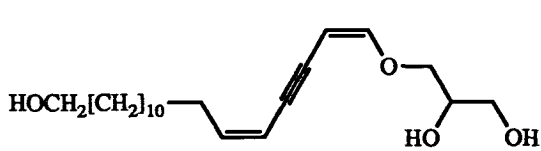


petrosynol (17, upper) and petrosynone (18, lower)  
(*Petrosia* sp.)

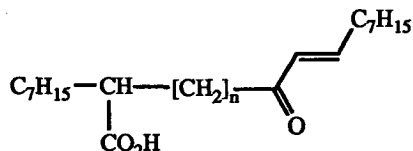


petroformynes 1 - 4 (19 - 22)  
(*Petrosia ficiformis*)

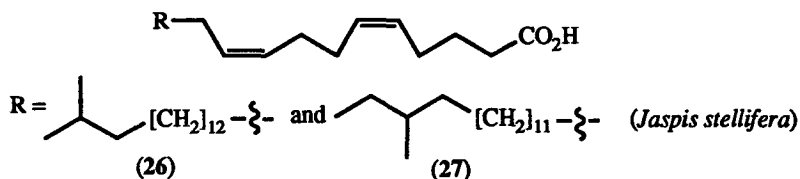




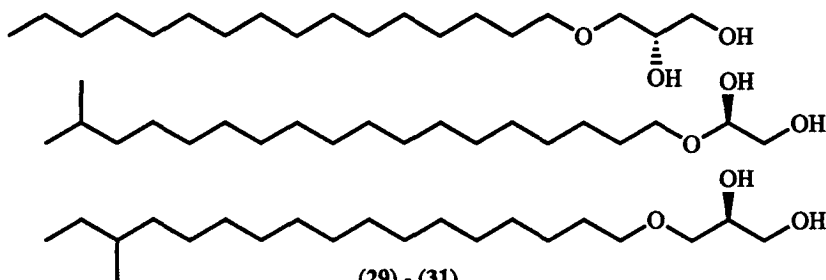
(+)-raspailyne-A (23)  
(*Raspailia pumila*)



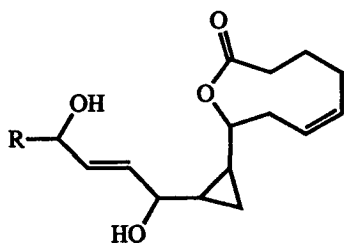
ficulnic acids A (24, n = 7) and B (25, n = 9)  
(*Ficulina ficus*)



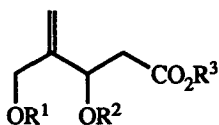
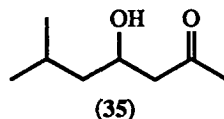
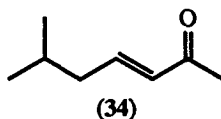
R = n - C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (28) (*Chondrilla nucula*)



(*Tethya aurantia*)



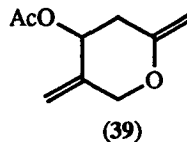
halicholactone (32, R = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)  
and neohalicholactone  
(R = 33, )  
(*Halichondria okadae*)



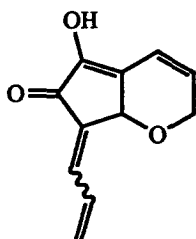
(36) : R<sup>1</sup> = Et, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = Me

(37) : R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = Et

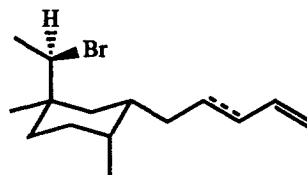
(38) : R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Ac, R<sup>3</sup> = Me



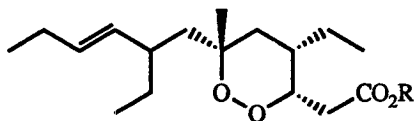
Metabolites of unclear biogenetic origins from *Plakortis zygompha*



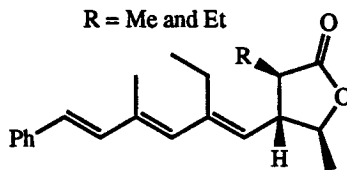
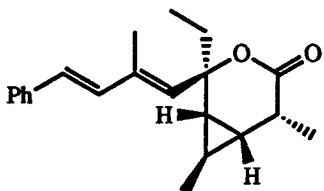
(*Ulosa* sp.)



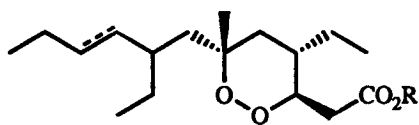
(*Haliclona* sp.)



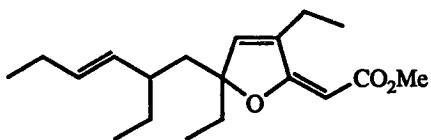
plakortin (44, R = Me) and plakortic acid (45, R = H)  
(*Plakortis halichondroides* and *P. zygompha*)



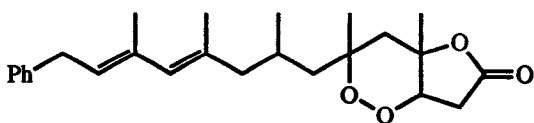
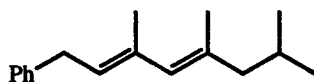
(46) - (48) (*P. halichondroides*)



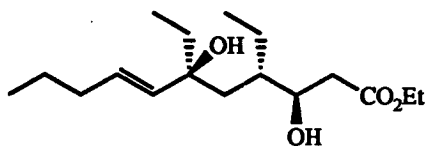
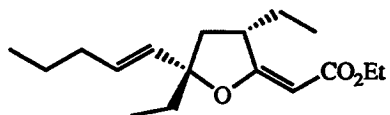
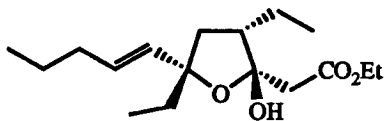
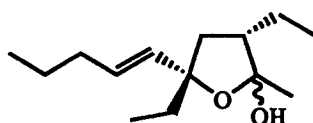
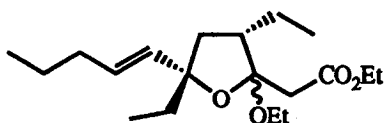
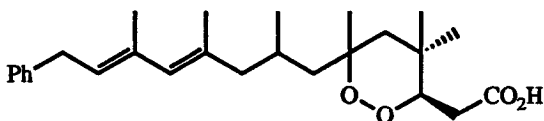
3-*epi*-plakortin (49) and 9,10-dihydro-3-*epi*-  
plakortin (50) (*P. halichondroides*)



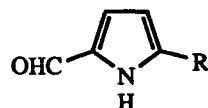
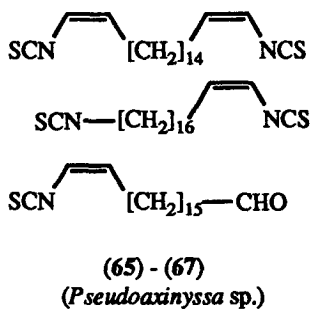
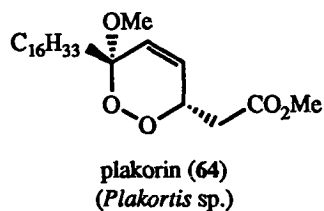
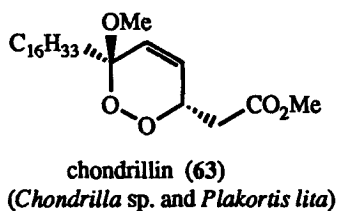
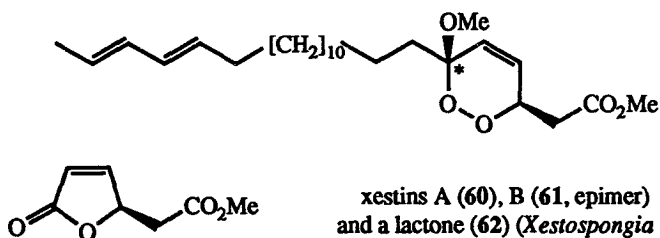
(51)  
(*P. halichondroides*)



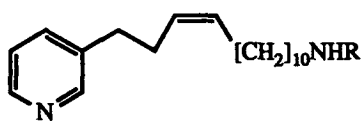
hydrocarbon (52),  
 $\gamma$ -lactone (53),  
and acid (54)  
(*Plakortis* sp.)



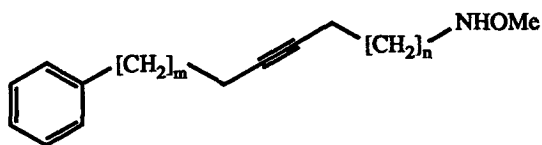
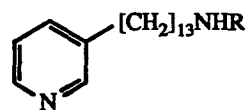
(55) - (59)  
(*Chondrosia collectrix*)



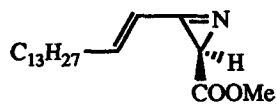
- (68) : R = C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>  
 (69) : R = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>  
 (70) : R = C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>  
 (71) : R = C<sub>19</sub>H<sub>39</sub>  
 (72) : R = -[CH<sub>2</sub>]<sub>5</sub>CH=CH[CH<sub>2</sub>]<sub>5</sub>CN  
 (73) : R = -[CH<sub>2</sub>]<sub>5</sub>CH=CH[CH<sub>2</sub>]<sub>15</sub>CH(OH)CN  
 (*Laxosuberites* sp.)



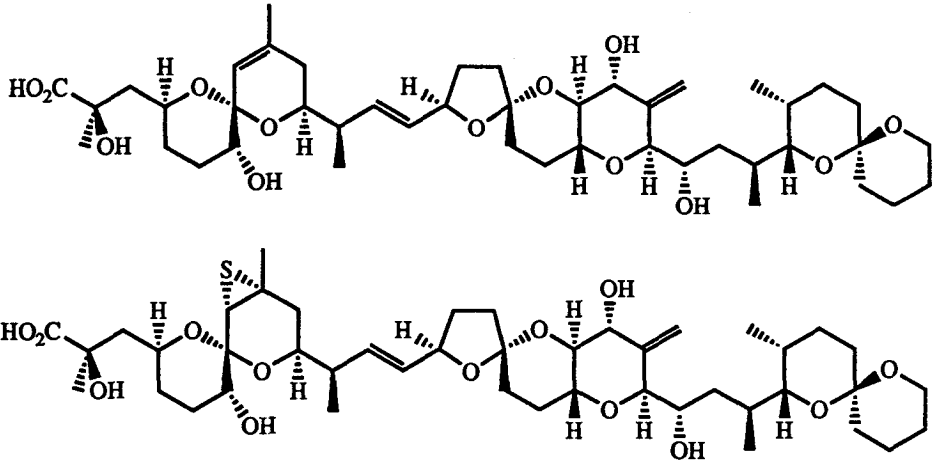
theonelladins A - D (74 - 77, R = H, Me)  
(*Theonella swinhoei*)



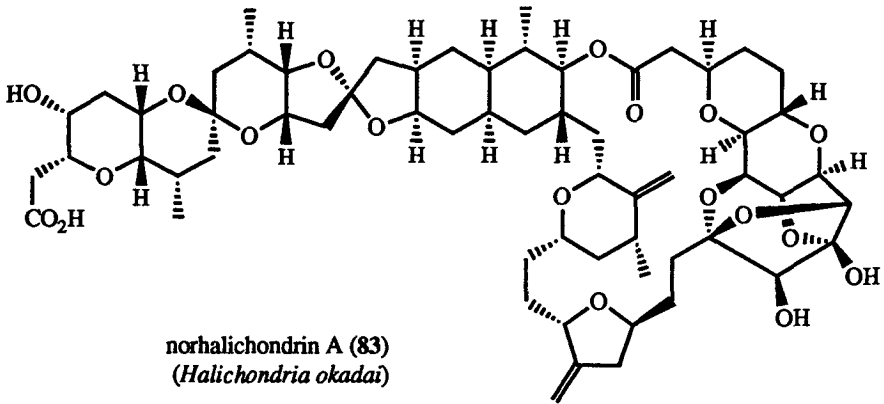
niphatynes A (78, m = 7, n = 5)  
and B (79, m = 9, n = 3)  
(*Niphates* sp.)



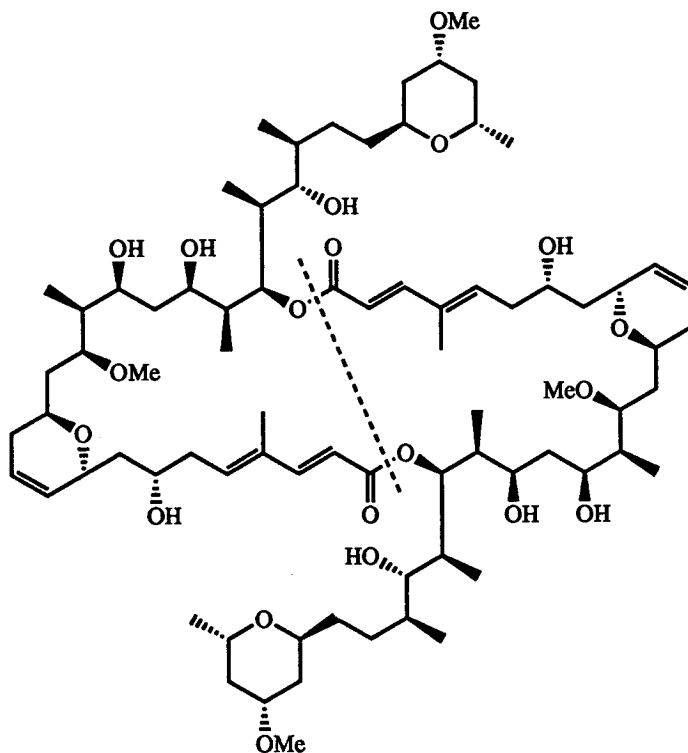
dysidazirine (80)  
(*Dysidea fragilis*)



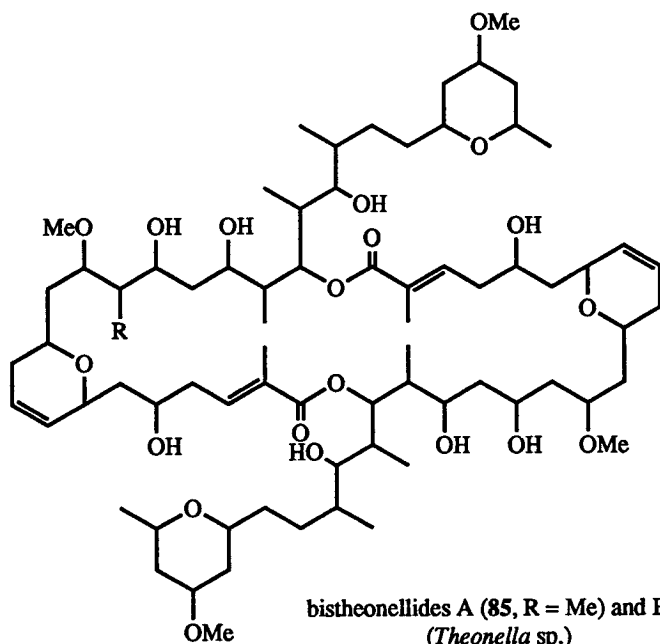
okadaic acid (82, upper) (*Halichondria okadai* and *H. melanodocia*)  
and acanthifolicin (81, lower) (*Pandaros acanthifolium*)



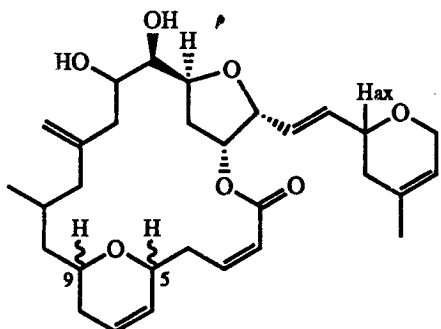
norhalichondrin A (83)  
(*Halichondria okadai*)



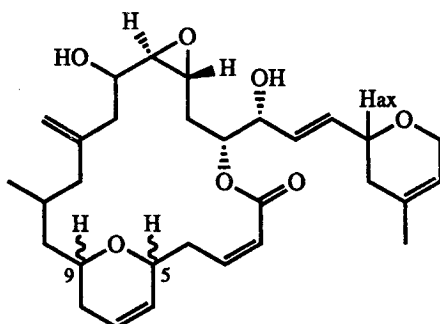
monomeric (divided by broken line) and correct structures of swinholide A (84)  
*(Theonella swinhoei)*



bistheonellides A (85, R = Me) and B (86, R = H)  
*(Theonella sp.)*

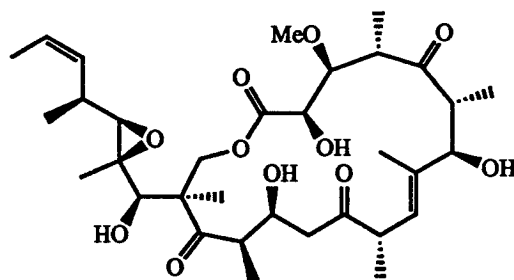


fijiadolide A (87, ax H-5, eq H-9)  
and isolaulimalide (89, eq H-5, ax H-9)

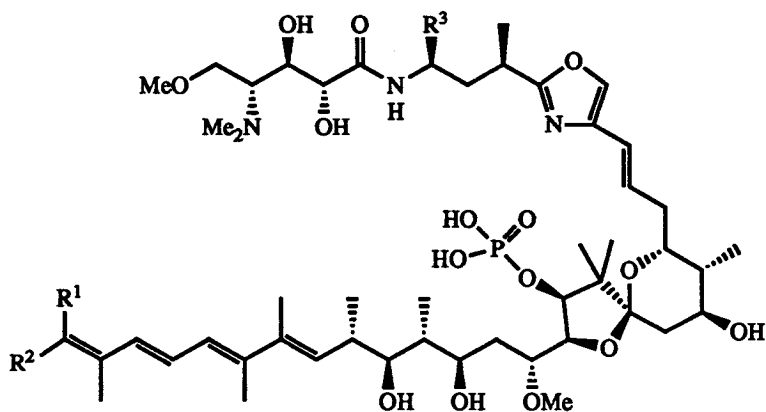


fijiadolide B (88, ax H-5, eq H-9)  
and laulimalide (90, eq H-5, ax H-9)

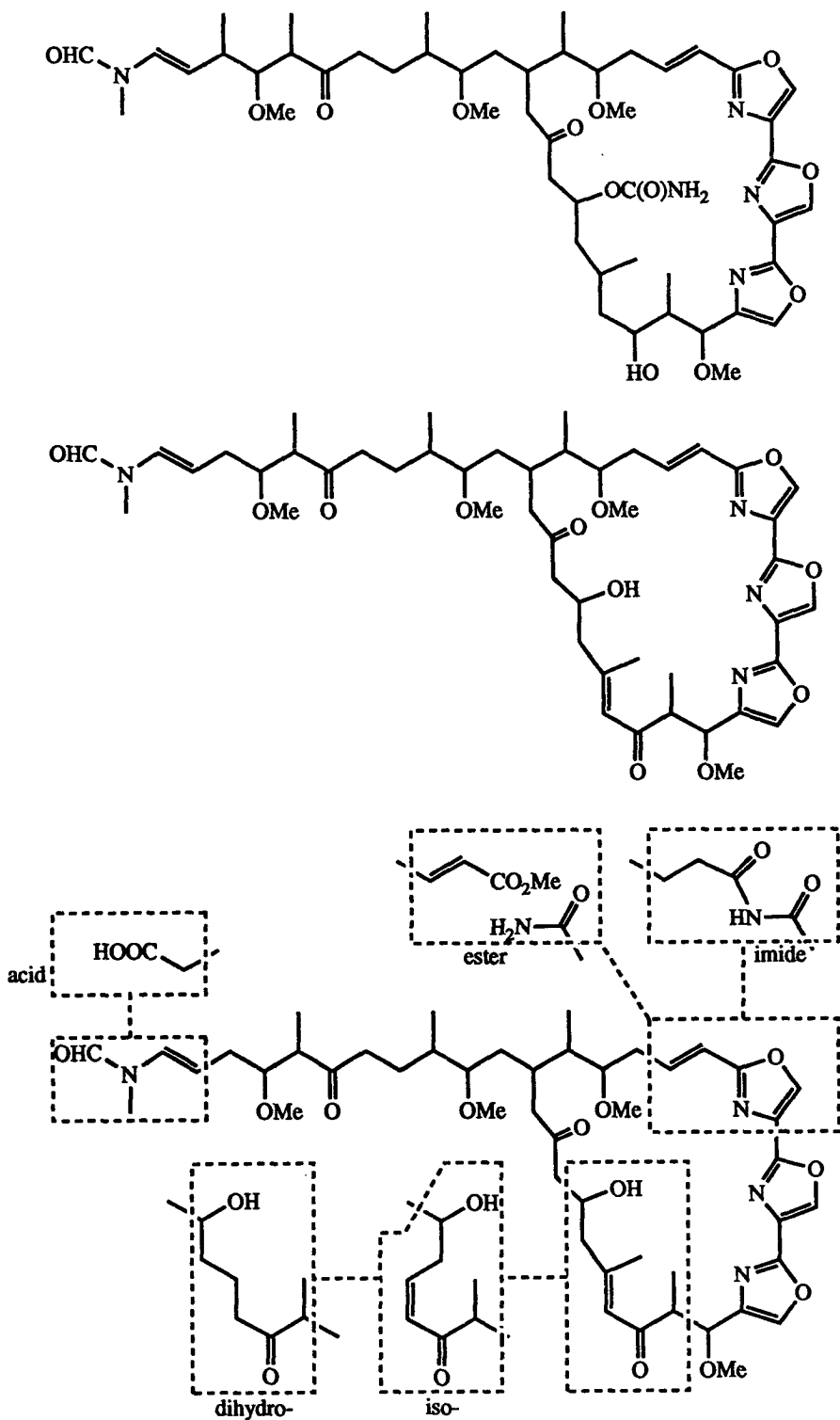
fijiadolides (*Spongia mycofijiensis*) and laulimalides (*Hyatella* sp.)



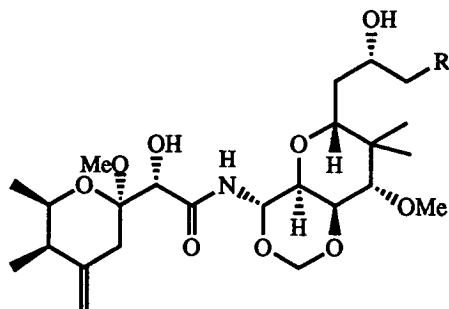
tedanolide (91)  
(*Tedania ignis*)



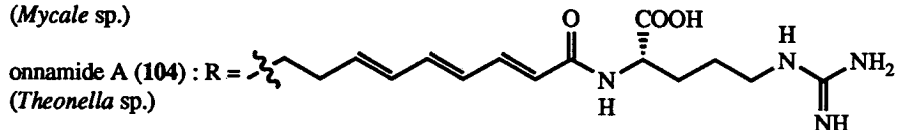
calyculins A (92) :  $R^1 = \text{CN}$ ,  $R^2 = \text{H}$ ,  $R^3 = \text{H}$   
 B (93) :  $R^1 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{CN}$ ,  $R^3 = \text{H}$   
 C (94) :  $R^1 = \text{CN}$ ,  $R^2 = \text{H}$ ,  $R^3 = \text{Me}$   
 D (95) :  $R^1 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{CN}$ ,  $R^3 = \text{Me}$   
 (*Discodermia calyx*)



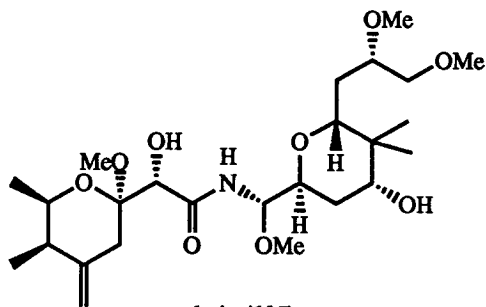
kabiramide C (96, top), halichondramide (97, middle), and derivatives of halichondramide (98 - 102, bottom) (*Halichondria* sp.)



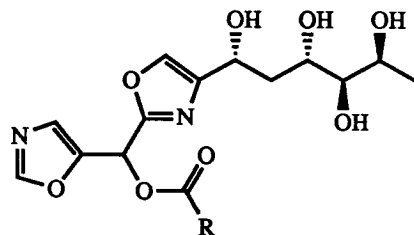
mycalamide A (103) : R = OH  
(*Mycale* sp.)



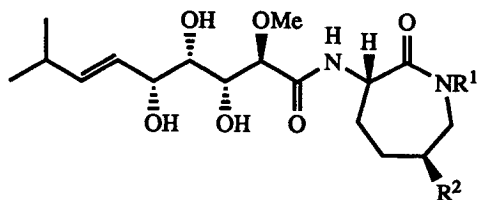
onnamide A (104) : R =  $\text{---}$   
(*Theonella* sp.)



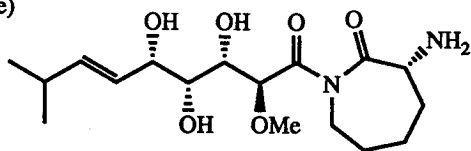
pederin (105)  
(terrestrial beetle *Paederus fuscipes*)



bengazole A (106) : R =  $(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$   
B (107) : R =  $(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}(\text{CH}_3)_2$   
(unidentified sponge of the family Jaspidae)

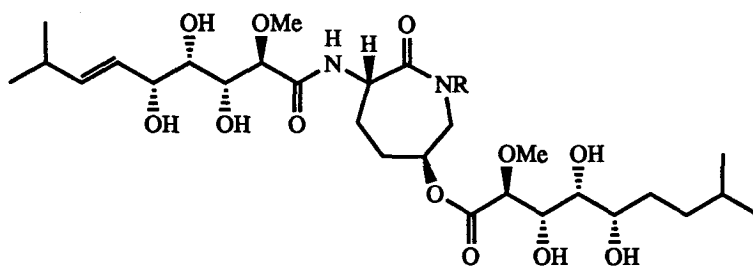


bengamide A (108) : R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = OCO[CH<sub>2</sub>]<sub>12</sub>CH<sub>3</sub>  
B (109) : R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = OCO[CH<sub>2</sub>]<sub>12</sub>CH<sub>3</sub>  
E (112) : R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H  
F (113) : R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = H  
(unidentified sponge of the Family Jaspidae)

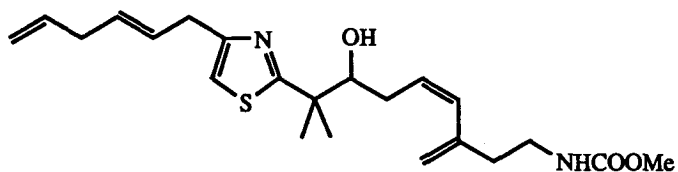


isobengamide E (114)  
(unidentified sponge of the family Jaspidae)

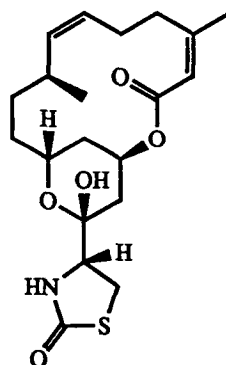
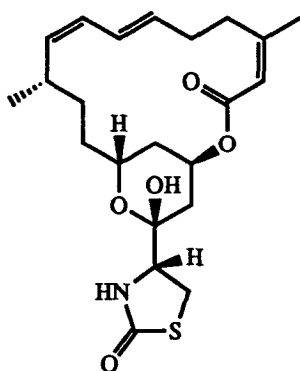




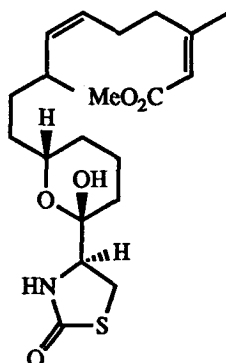
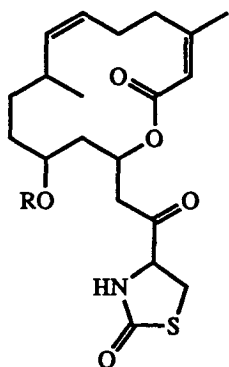
bengamides C (110, R = H) and D (111, R = Me)  
(unidentified sponge of the Family Jaspidae)



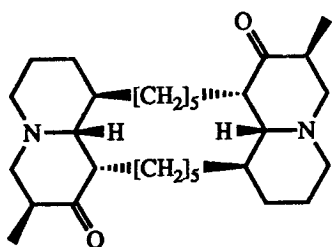
mycothiazole (115)  
(*Spongia mycofijiensis*)



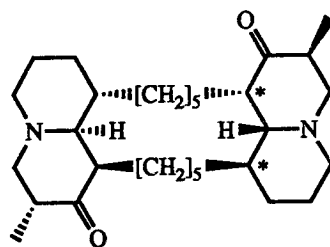
latrunculins A (116, left) and B (117, right)  
(*Latrunculia magnifica*)



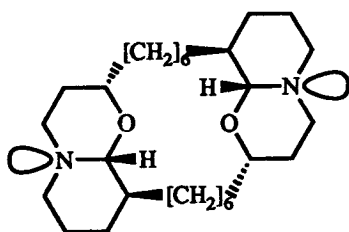
latrunculins C (118, left, R = Me), D (119, left, R = H) and M (120, right)  
(*Laurencia magnifica*)



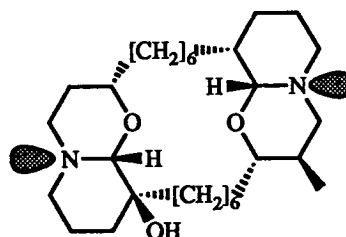
petrosin (121)  
(*Petrosia seriata*)



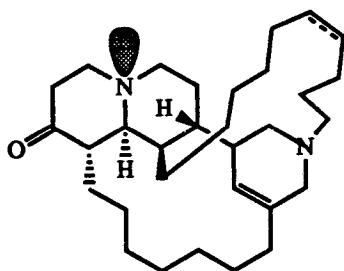
petrosins A (122) and B (123, bis-epimer)  
(*P. seriata*)



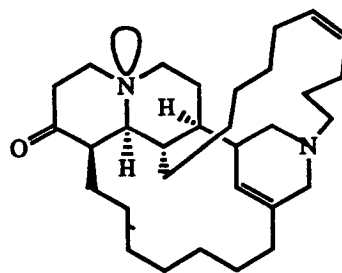
xestospongins A (124)  
(*Xestospongia exigua*)



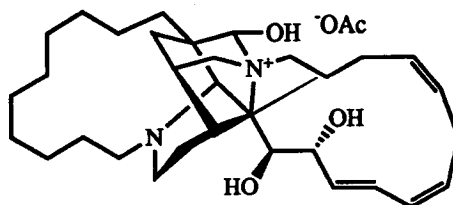
xestospongins B (125)  
(*X. exigua*)



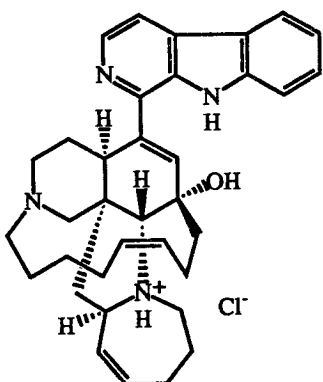
sarains - 1 (126) and - 2 (127, dihydro)  
(*Reniera sarai*)



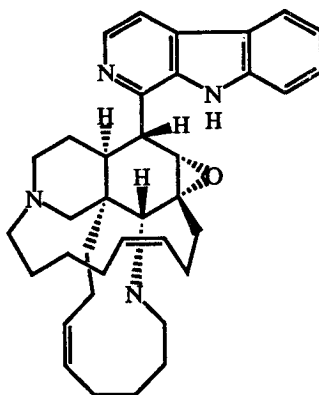
isosarain - 1 (128)  
(*R. sarai*)



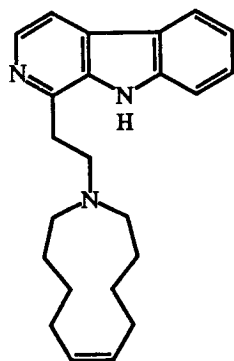
sarain A (129)  
(*R. sarai*)



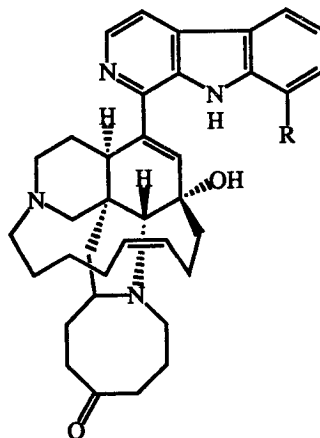
manzamine A (130) (*Haliclona* sp.)  
= keramamine-A (*Pellina* sp.)



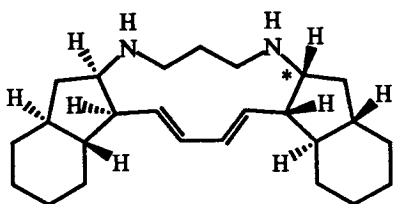
manzamines B (131)  
(*Haliclona* sp.)



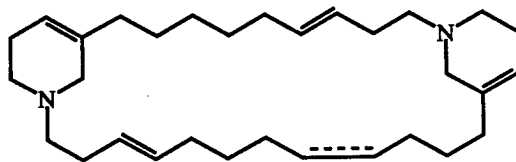
manzamine C (132)  
(*Haliclona* sp.)



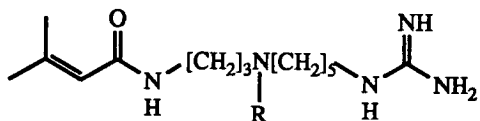
manzamines E (133, R = H) and F (134,  
R = OH) (*Xestospongia* sp.)



papuamine (135) and haliciondiamine  
(136, epimer) (*Haliclona* sp.)



haliclamine A (137) and B (138, didehydro)  
(*Haliclona* sp.)

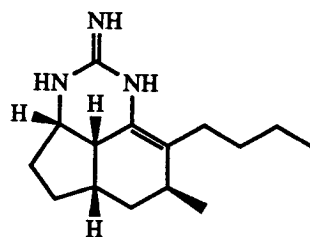
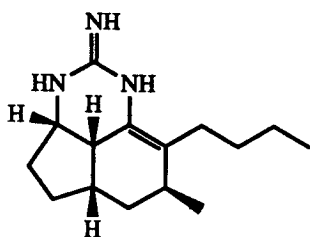


(139) : R = COC<sub>11</sub>H<sub>23</sub>

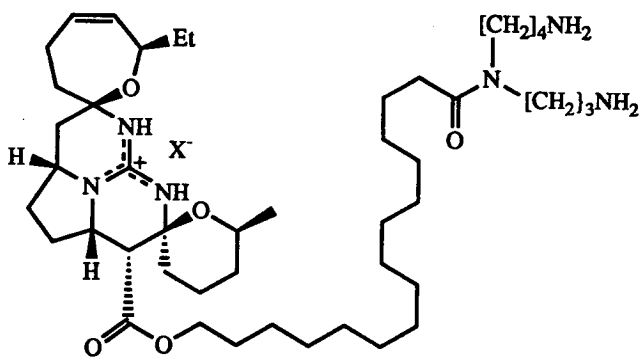
(140) : R = COC<sub>13</sub>H<sub>21</sub>

(141) : R = CO[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>CH=CHC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>

(*Acarus erithacus*)



ptilocaulin (142, left) and isoptilocaulin (143, right)  
(*Ptilocaulis* aff. *P. spiculifera*)



ptilomycalin A (144)  
(*P. spiculifera* and *Hemimycala* sp.)

### 3.3.2. 아미노산에서 기원한 대사물질

해면의 대사물질중 질소를 함유하는 물질은 전체의 약 40% 정도이다. 이들중 반수는 아미노산이나 그 유도체가 주된 골격을 형성하는 물질이고 나머지는 mixed biosynthetic products이거나 bases이다. 이 장에서는 아미노산 유도체가 주된 골격을 이루는 물질들만 취급하였고 기타의 물질들은 주된 탄소골격에 따라 polyketides, terpenoids, bases등에서 언급하였다.

*Tedania ignis*로부터 유래된 cyclic dipeptides(145)-(147)는 두 개의 아미노산이 연결된 전형적인 diketopiperazines이다. *Halichondria melanodocia*로부터 얻어진 2개의 lactams인 (148)과 (149)는 각각 tyrosine과 trptophan으로부터 유도된 것이다. 2개의 betaine인 betonicin(150)과 turicin(151)이 *Latrunculia magnifica*로부터 분리되었다. *Pachymatisma johnstoni*로부터 얻어진 betaine인 L-6-bromohypaphorine(152)은 질량분석 스펙트럼에서 예상된 분자량보다 훨씬 더 큰 분자량을 보여 주며 대단히 복잡하다. 이 물질의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. *Iotrochota*속으로부터 ester형태의 물질(153)이 분리되었다.

Indole-guanidines인 aplysinopsins가 여러 해면으로부터 추출되었다. 이 계열의 물질들은 stony corals *Tubastrea* spp.에서도 다수 추출되었다. *Tubastrea*에서는 aplysinopsins와 함께 bromoindole aldehydes도 추출되어 aplysinopsins의 생합성적 근원을 입증하였다. 오스트레일리아에서 채집한 *Fascaplysinopsis reticulata* (= *Aplysinopsis* sp.)와 카리브해에서 채집한 *Smenospongia echina* (= *Verongia spengelii*)로부터 aplysinopsin(154)이 분리되었다. *Dercitus*속으로부터 aplysinopsin 유도체인 (155)와 (156)이 얻어졌다. Methylaplysinopsin(157)은 serotonergic agent이며 진정효과를 나타낸다.

*Smenospongia aurea*로부터 aplysinopsin(154)과 유사한 indole 유도체(158)가 얻어졌다. 다른 *S. aurea*의 시료로부터 이미 알려진 대사물질들과 함께 2개의 새로운 aplysinopsin 유도체들인 6-bromoaplysinopsin(159) 과 6-bromo-4'-N-demethyl-

aplysinopsin(160)이 추출되었다. 이 물질들의 분리와 함께 bromoindole이나 bromotyrosine 유도체들을 함유하는 해면들에 대한 화학 분류학(chemotaxonomy)적인 연구결과가 보고되었다. 차가운 바닷물에 서식하는 *Geodia baretta*로부터 새로운 indole alkaloid인 baretin (161)이 분리되었다. 이 물질은 속칭 모르모트라 불리는 기니아 피그(guinea-pig)의 회장(ileum)에 강력한 생리활성도를 보인다.

북오스트레일리아에서 채집한 *Trikentrion flabelliforme*의 시료로부터 분리되지 않는 cis-trikentrin B(164)와 isotrans-trikentrin B(166)의 3:2 혼합물과 함께 3개의 새로운 indole 유도체들인 cis-trikentrin A(162), trans-trikentrin A(163) 및 trans-trikentrin B(165)가 분리되었다. 모든 trikentrin들은 항미생물 효과를 보이며 자세한 분광학적 분석에 의하여 결정되었다. 지중해에서 서식하는 *Topsentia genitrix*로부터 3개의 새로운 bis-indole alkaloid들인 topsentin-A(167), topsentin-B1(168) 및 topsentin-B2(169)가 얻어졌으며 이들의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. Topsentin들은 물고기에게 약한 독성을 나타 내며 2개의 토토머(tautomer)들로 존재한다. 항암효과를 보이는 dragmacidin(170)은 심해에 서식하는 *Dragmacidon*속으로부터 얻어진 bis-indole alkaloid로서 이 물질의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. Dragmacidin은 시험관내에서 P388 세포, 사람의 허파와 결장 및 포유동물의 암세포에 생리활성도를 보인다.

석회질 해면인 *Leucetta chagosensis*로부터 4개의 imidazole alkaloids가 추출되었다. Naamidine-A(171), naamine-A(172), isonaamidine-A(173) 및 isonaamine-A(174)의 구조들은 분광학적 방법에 의하여 결정되었다. 석회질의 해면인 *Clathrina clathrus*으로부터 항진균 효과를 보이는 clathridine(175)이 분리되었으며 이 물질의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. New Caledonia의 심해에 서식하는 *Corallistes fulvodesmus*로부터 corallistine(176)이 분리되었으며 이 물질의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다.

'Oroidin'-'septrin' 계열은 Axinellida목의 해면 특히 Agelasidae과로부터 빈번히 추출되는 bromopyrrole과 guanidine기를 가진 분자량이 작은 alkaloids이다.

Oroidin(177)은 *Agelas*속의 주대사물질이며 oroidin 유도체들의 기본골격이 된다. 이 물질은 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었으며 4(5)-hydroxymethylimidazole을 이용한 2가지 반응경로에 의하여 합성되었다. 확인되지 않은 해면으로부터 midpacamide(178)가 분리되었다. *Agelas*속으로부터 분리된 keramadine(179)은 serotonergic receptor들의 길항물질이다. *Agelas sceptrum*의 주대사물질인 sceptrin(180)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. 구조적으로 sceptrin은 monobromooroidin 유도체의 [2+2] 이합체이다.

*Phakellia flabellata*로부터 분리된 노란 화합물(181)은 oroidin이 고리화 반응에 의하여 형성된 유도체이다. 노란 화합물의 브롬화된 유도체(182)가 *Axinella verrucosa*와 *Acanthella aurantiaca*로부터 분리되었으며 이것의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. 이 물질은 (181)과 함께 hymenialdisine라는 다른 이름으로 *Hymeniacion aldis*로부터 얻어 졌다. Stevensine(183)은 Ponape에서 채집한 동정되지 않은 해면으로부터 추출된 oroidin 유도체의 일종으로 항미생물 효과를 보인다. 이 물질의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. 이 물질은 예전에 odiline이라는 다른 이름으로 *Pseudaxinyssa cantharella*로부터 추출되었다. Okinawa에서 채집한 *Hymeniacion*속으로부터 hymenin(184)이라 불리는 oroidin 유도체가 분리되었다. Hymenin은  $\alpha$ -adrenoceptor 차단제이다. 토끼의 대동맥을 이용한 실험의 결과 이것은 norepinephrine에 대한 신속적인 감응을 차단하나 염화칼륨이나 serotonin의 작용에 영향을 미치지 않는다. Pyrrolo-lactam들인 aldisin(185)과 2-bromoaldisin(236)이 *Hymeniacion aldis*와 Fiji에서 채집한 *Lissodendoryx*속의 시료에서 발견되었다. Aldisin은 *H. aldis*의 알려진 대사물질인 hymenialdisine (182)의 분해산물로 여겨진다. Aldisin은 또한 madagascar에서 채집한 *A. carteri*의 시료로부터 분리되었다.

*Phakellia flabellata*로부터 얻어진 dibromophakellin(187)과 monobromophakellin(238)의 구조결정에 관한 연구결과가 자세하게 보고되었다. 이 물질들은 일반적인 guanidine 유도체들과 달리 염기성이 상당히 떨어진다. *Pseudaxinyssa cantharella*로부터 알려진 화합물들인 dibromophakellin(187), 2-bromoaldisin(186) 및

aldisin(185)과 함께 dibromocantharelline(189)이 분리되었다. Dibromocantharelline과 dibromophakellin의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. *Acanthella carteri*로부터 추출된 dibromoisophakellin(190)은 dibromocantharelline(189)의 이성체이며 그 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다.

*Cliona celata*로부터 항미생물 효과를 보이는 polyhydroxy(acetyl) tyrosine에서 유도된 linear peptide alkaloid들인 tetraacetylclionamide(191), clionamide(192), hexaacetylcelenamides A(193)와 B(194), pentaacetylcelenamide C(195) 및 nonaacetylcelenamide D(196)가 얻어 졌다. 이들은 상당히 불안정하며 대부분 peracetyl 유도체들로 분리되어 진다. 이들중에서 clionamide(192)는 빛과 공기에 민감하기 때문에 빠른 분리기술을 사용함으로써 얻어졌다. Tetraacetylclionamide(191)와 hexaacetylcelenamides A(193)는 합성되었는데 여기에 존재하는 enamide기를 도입하기 위하여 selenoxide를 만들어 제거하는 방법을 사용하였다.

해면으로부터 polycyclic heteroaromatic alkaloids가 다수 발견되었다. 이들은 여러 개의 conjugated double bonds로 인하여 선명한 색체를 띄며 또한 강력한 생리활성도를 나타 낸다. 이들 색소들은 해면과 원색동물등 고착동물(sessile organism)에서 주로 추출되며 생물에 무관하게 물질의 구조가 아주 유사하기 때문에 증명되지는 않았지만 공생 미생물에 의해 생성된 것이라고 제시되었다. Aaptamine(194)은 *Aaptos aaptos*에서 추출된 이종방향족(heteroaromatic) 화합물로서  $\alpha$ -adrenoceptor를 억제하는 역할을 한다. 또 다른 *A. aaptos*의 시료로부터 aaptamine(194)와 함께 항암 및 항미생물 효과를 보이는 demethylaaptamine(195)과 demethyloxyaaptamine(196)이 추출되었다. 이 물질들의 구조는 분광 데이터와 화학분해에 의하여 결정되었으며 좋은 수율로 합성되었다.

Fiji에 서식하는 *Fascaplysinopsis*속으로부터 아주 특이한 항미생물 색소인 fascaplysin(197)이 얻어 졌으며 X선 결정구조분석에 의하여 구조가 결정되었다. 심해에 서식하는 *Batzella*속은 batzellines A(198), B(199) 및 C(200)라 불리는 특이한 3개의 alkaloid들을 포함하고 있다. Batzeline A의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하



여 결정되었으며 batzelline B와 C의 구조들은 분광 데이터 분석과 화학 변환에 의하여 결정되었다.

*Amphimedon*속으로부터 얻어지는 amphimedine(201)은 항암효과를 나타내는 다중고리 방향족 alkaloid이다. Amphimedine의 탄소골격의 배열순서는  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  짝지음 상수(coupling constant)에 의해서 결정되었으며 3가지 반응경로로 합성되었는데 2개는 5단계와 8단계의 반응경로(수율 21-23%)로 상당히 합성과정이 길며 나머지 하나는 이들에 비해 상당히 합성과정이 간단하다.

Dercitin(202)은 심해에 서식하는 *Dercitus*속으로부터 얻어진 보라색 색소로서 시험관에서 항종양, 항바이러스 및 면역조절(immunomodulatory) 효과를 보이고 생체 내에서도 항종양 효과를 나타낸다. 이 특이한 acridine alkaloid의 구조는 분광 데이터에 의하여 결정되었다. 또 다른 *Dercitus*속은 dercitin(202)과 함께 소수 대사물질로 cyclodercitin(203)을 포함하고 있는데 cyclodercitin의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. 심해에 서식하는 *Stelletta*속으로부터 dercitin(202)에 관련된 3개의 새로운 alkaloid들이 얻어졌다. Nordercitin(220), dercitamine(205) 및 dercitamide(206)의 구조들은 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었으며 항암효과를 나타내었다. 카리브해에 서식하는 *Petrosia*로부터 얻어진 색소 petrosamine(207)의 색깔은 용매에 따라 녹색(THF)에서 자줏색(물)으로 바뀐다. 이물질의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다.

강력한 항암효과를 보이는 색소 discorhabdin C(210)가 New Zealand에서 채집한 *Latrunculia*속으로부터 얻어졌으며 그 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. New Zealand에 서식하는 또 다른 *Latrunculia*속으로부터 discorhabdins A(208), B(209), C(210) 및 D(211)가 얻어졌다. Discorhabdin A는 Okinawa에 서식하는 *Prianos melanos*로부터 얻어진 prianosin A(212)와 유사한 화합물이며 강력한 항백혈병제이다. Prianosin A의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. Discorhabdin D(211) 역시 Okinawa에 서식하는 *Prianos*속의 또 다른 시료에서 발견된다. 이들 discorhabdins는 최근 물질특허를 획득하여 항암제로 개발도중에 있다.

Verongida목에 속하는 해면들은 화학 분류학적 증거로 인하여 Dictyoceratida의 한 과로부터 독립된 목으로 재분류 되었다. 이 목의 해면들도 다른 해면이나 해양동물에서 발견되지 않은 특이한 계열의 물질들을 함유하고 있다. 또한 화학자들에게 *Verongia*로 알려진 속은 *Aplysina*로 개명되었다. *Aplysina*속을 대표하는 특징적인 물질들은 dibromotyrosine으로부터 유도된 물질들이다. *Aplysina fistularis*가 phenylalanine과 tyrosine을 dienone(213)과 homogentisic amide(214)로 바꾼다는 사실이 증명되었다. 서로 epimer 관계인 2개의 dibromolactams cavernicolin-1(215)과 cavernicolin-2(216)의 3:1 혼합물이 *Aplysina cavernicola*로부터 얻어 졌다. Cavernicolin들은 함께 얻어지는 dienone의 고리화 반응에 의하여 유도되어 지는 것으로 여겨진다. Dichloroverongiaquinol(217) 역시 *A. cavernicola*로부터 얻어 졌다. 2개의 새로운 dibromo-nitrile들인 (218)과 (219)의 3:1 혼합물이 *Aplysina laevis*로부터 얻어 졌다. 이 물질들의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었으며 합성에 의하여 확인되었다.

*Psammaplysilla purpurea*로부터 amide(220)가 분리되었다. Canary 군도에서 채집된 *Aplysina aerophoba*의 시료로부터 aplysinadiene(221)이라 불리는 특이한 dibromotyrosine 유도체와 함께 oxazoldinone(222)이 분리되었다. Aplysinadiene의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었으며 전합성에 의하여 확인되었고 예전에 *Verongula lacunosa*로부터 분리되었던 oxazoldinone의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다.

*Aplysina fistularis*의 대사물질인 arothionin(223)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. 최근 Arothionin(223)과 homoarothionin(224)에 대한 합성이 보고되었다. 또한 Fistularin-1(225)과 fistularin-2(226)이 *A. fistularis*로부터 얻어 졌다. 2개의 유사한 대사물질들인 psammaplysin A(227)와 psammaplysin B(228)가 *Psammaplysilla purpurea*로부터 분리되었다. 이 물질들은 arothionin(223)에 존재하는 spiro-fused isoxazoline ring대신에 spiro-fused oxazoline ring을 가지고 있다. *Aplysina aerophoba*에서 aerophobin-1(229)과 aerophobin-2(230)가 얻어 졌다. 이들의

FAB mass spectra에 대한 자세한 연구결과가 보고되었으며 aerophobin-1에 대한 전합성 과정 역시 보고되었다. *Psammaphysilla purea*(=*P. purpurea*)의 대사물질인 purealin (231)은 ATPase의 효소반응을 조절한다. 이 물질의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다.

*Aplysina*와 *Ianthella*속은 형태가 아주 유사하다. *Ianthella basta*는 브롬화된 방향족 구조를 가진 bastadins 1-4(231)-(235)을 함유하고 있다. Bastadins 1-3은 phenol이 산화되어 짝지워진 이합체들이며 bastadin 4는 ether linkage에 의한 고리화 반응체이다. Bastadins는 많은 브롬화된 phenol 유도체들과 마찬가지로 시험관내에서 항미생물 작용을 보여 준다. Bastadin들의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었으나 각 oxime기의 C=N 결합에 대한 anti 구조는 이 물질들을 합성함으로써 결정되었다. Guam에서 채집한 확인되지 않은 해면으로부터 이합체 형태의 disulphide(236)가 얻어 졌다. 이 물질의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었으며 (E,E)-isomer의 입체화학적 구조는 (E,Z)-isomer의 <sup>13</sup>C NMR 데이터를 비교함으로써 밝혀졌다. *Psammaphysilla*속으로부터 주대사물질로 같은 disulphide가 얻어 졌으며 psammaphin A로 명명되었다. Guam에 서식하는 *Thorectopsamma xana*로부터 역시 psammaphin A(236)가 분리되었다.

해면에서 추출된 물질의 상당수는 그들의 생합성적 주체가 확실하지 않으며 이런 예는 alkaloids에서 특히 빈번히 발견된다. *Dysidea herbacea*로부터 분리된 염소화된 alkaloids는 남조류의 대사물질들과 아주 유사하다. 그래서 이들의 합성은 *D. herbacea*가 아니고 공생하는 남조류의 의한 것이라는 설이 지배적이다. 특히 Townsville에서 채집한 *D. herbacea*로부터 분리된 dysidin(237)의 경우에는 남조류 *Lyngbya majuscula*로부터 추출된 malyngamide A의 tetramic acid 부분과 아주 닮았다. Dysidin의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다.

오스트레일리아 Cooktown에서 채집한 *D. herbacea*의 시료는 6개의 염소원자가 결합된 dysidenin(238)을 포함하고 있다. 이 물질의 입체화학적 구조는 확정되지 않았다. Papua-New Guinea에서 채집한 *D. herbacea*의 대사물질인 isodysidenin(239)의 구

조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. 최근 dysidenin과 isodysidenin에서 C-5의 입체화학적 구조는 서로 다르다는 것이 제시되었다. Dysidenin과 isodysidenin의 절대배열은 최근에 다시 수정되었다.

오스트레일리아 Bowen에서 채집한 *D. herbacea*의 시료로부터 하나의 새로운 dysidenin 유도체(240)와 3개의 isodysidenin 유도체들(241)-(243)이 얻어 졌으며 이들 간의 구조적 관계가 확인되었다. (+)-Dysidin(237), (+)-demethyldysidenin(240), (-)-demethyl-isodysidenin(241)에 대한 합성방법이 보고되었다. (+)-Demethyldysidenin 과 (-)-demethylisodysidenin은 서로 광학 이성체의 관계에 있다. (+)-Demethyldysidenin 과 (-)-demethylisodysidenin은 (R)-4,4,4-trichloro-3-methylbutyraldehyde를 이용하여 합성되었다. 이 합성결과에 의하면 천연물의 C-2와 C-7에 존재하는 절대배열은 X선 결정구조 분석에 의하여 밝혀진 isodysidenin(239)의 배열과 정반대되는 S라는 것이 확인되었다. 오스트레일리아 Gladstone에서 채집한 *D. herbacea*의 시료로부터 trichloroleucine으로부터 유도된 diketopiperazine(244)이 분리되었다. 홍해에 서식하는 *Dysidea*속으로부터 추출된 dysidamide(245)는 6개의 염소원자가 결합된 아미노산으로부터 유도된 새로운 화합물이다.

*Reniera*속으로부터 얻어진 alkaloid들은 공생 미생물들에 의하여 생성된 것으로 여겨진다. Mimosamycin(246)은 전에 박테리아 *Streptomyces lavendulae* No. 314로부터 분리된 바 있다. Renierone(247)은 *S. lavendulae*로부터 추출된 mimocin(248)과 유사하며, renieramycins A-D(249)-(252)은 동일 미생물에서 추출된 항생제 saframycin들과 유사하다. 이 사실은 *Reniera*속의 대사물질들이 actinomycete에 의하여 합성되었을 가능성을 강하게 시사한다.

이 종의 주대사물질인 renierone(247)은 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. 부대사물질인 mimosamycin(246), isoindole(253), renieramycins A-D(249)-(252)의 구조는 분광 데이터에 의하여 결정되었으며 이중에서 isoindole의 구조는 합성에 의하여 확인되었다. Mimosamycin은 Diels-Alder cycloaddition을 이용한 2가지 반응 경로로 합성되었다. 최근 NOEDS 실험결과의 분석에 의하여 renieramycins A-D의

C-1 탄소의 입체화학적 구조가 수정되었다. *Reniera*속에서 추출되었던 mimosamycin은 Fiji에서 채집한 *Xestospongia caycedoi*에서도 분리되었다. *Xestospongia*속과 nudibranch *Jorunna funebris*의 3가지 대사물질들인 renierol propionate(254), N-formyl-1,2-dihydrorenierol acetate(255) 및 N-formyl-1,2-dihydrorenierol propionate(256)가 합성되었다.

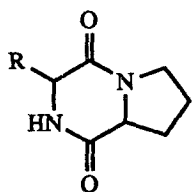
해면에서 추출된 대형의 cyclic peptides는 그 수가 많지 않으나 강력한 생리활성도로 인하여 많은 주목을 끌고 있다. 이들은 해면의 대사물질뿐만 아니라 전체의 해양 천연물중에서 최근 가장 각광을 받고 있는 그룹의 하나이다. *Discodermia kiiensis*로부터 항미생물 효과를 보이는 고리형 tetradecapeptide들인 discodermins A-D (257)-(260)가 얻어 졌다. 처음에 discodermin A에 대해서 제시된 구조는 후에 수정되었는데 D-proline이 L-proline으로 대체되었다.

*Jaspis*속으로부터 항진균과 살충효과를 보이는 고리형 depsipetide인 jaspamide (261)가 분리되었다.  $\beta$ -Tyrosine과 2-bromoabarine 단위를 가진 jaspamide의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. 후에 발표된 jaspakinolide라 불리는 대사물질도 의심할 바 없이 jaspamide와 동일한 물질로 여겨 진다. 용액속에서 jaspamide의 형태(conformation)와 이 물질과 lithium의 complex의 형태에 대한 연구결과가 발표되었다. Jaspamide는 특허를 획득하여 항진균제로 개발도중에 있다. *Geodia*속으로부터 얻어진 geodiamolids A(262), B(263)와 함께 jaspamide(261)는 많은 그룹들에 의한 합성목표가 되었다. Jaspamide의 peptide부분 및 polypropionate부분에 대한 합성과 이 물질 전체에 관한 전합성이 보고 되었으며 geodiamolide B(263)의 전합성에 대해서도 3가지 방법들이 보고 되었다.

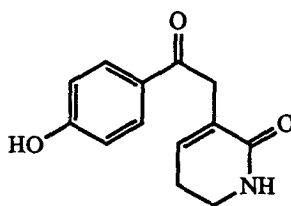
Theonellapeptolide Id(264)는 *Theonella*속으로부터 분리된 5개의 peptolide들중에 하나이다. Peptolide들은 모두 섬계 수정란의 발달을 저해하며 이들중에서 theonellapeptolide Id는  $\text{Na}^+/\text{K}^+$ 를 이동시키는 ATPase의 활성도를 억제한다. 이 물질의 구조는 이미 잘 알려진 peptide-sequencing 방법에 의하여 결정되었다. 이 물질은 후에 theonellamine B라는 이름으로 *Theonella*속의 다른 종으로부터 분리되었다. 최근

에 *Theonella*속의 또 다른 종으로부터 theonellapeptolide 1d의 N-methyl 유도체인 theonellapeptolide 1e(265)가 추출되었다.

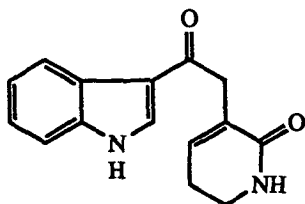
일본에서 채집한 *Theonella*속으로부터 항진균과 항암 효과를 보이는 특이한 이중 고리형 dodecapeptide인 theonellamide F(266)가 분리되었다. 이 물질의 구조와 절대 배열은 분광 데이터 분석과 화학분해에 의하여 결정되었으며 5개의 특이한 아미노산을 함유하고 있다는 것이 확인되었다. 이 물질의 구조결정 방법은 현재까지 개발된 해양 천연물의 구조결정 방법중 분광학 및 유기화학적 측면에서 가장 우수한 것중의 하나라는 평가를 받았다. Fiji에서 채집한 *Leucophloeus fenestrata*의 시료로부터 분리된 2개의 새로운 고리형 peptide들인 fenestrins A(267)와 B(268)의 구조들은 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다.



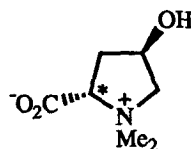
(145 - 147, R = Me, *i*-Pr, and *i*-Butyl)  
(*Tedania ignis*)



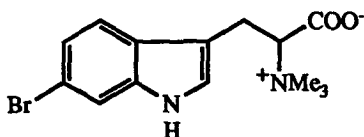
(148)  
(*Halichondria melanodocia*)



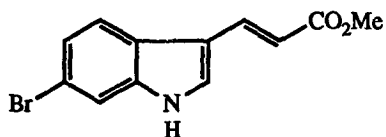
(149)  
(*H. melanodocia*)



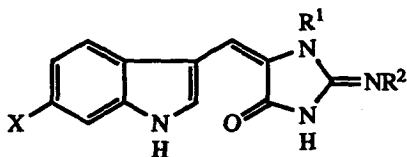
betonicin (150) and turicin (151, epimer)  
(*Latrunclia magnifica*)



(152)  
(*Pachymatisma johnstoni*)



(153)  
(*Iotrochota* sp.)

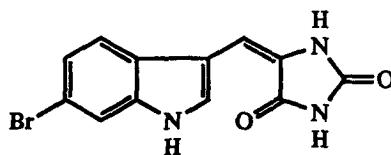


aplysinopsin (154) : R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = X = H  
(*Fascaplysinopsis reticulata* and *Smenospongia echina*)

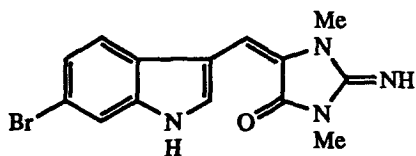
(155) : R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = X = H (*Dercitus* sp.)

(156) : R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H, X = Br (*Dercitus* sp.)

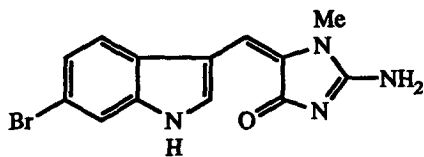
(157) : R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me, X = H (*Dercitus* sp.)



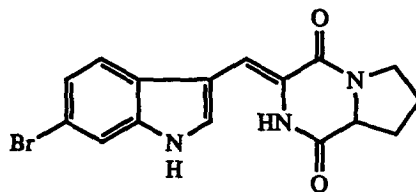
(158)  
(*Smenospongia aurea*)



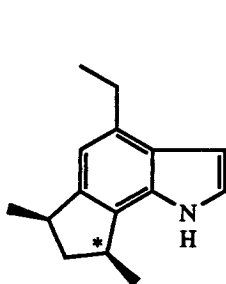
(159)  
(*Smenospongia aurea*)



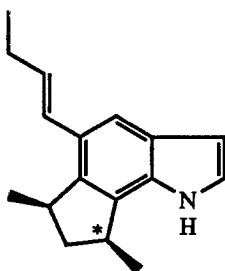
(160)  
(*Smenospongia aurea*)



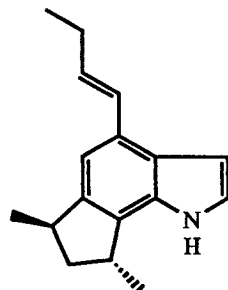
baretin (161)  
(*Geodia baretii*)



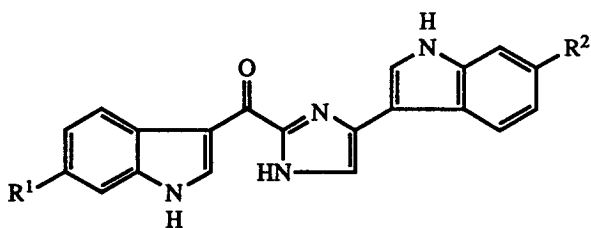
*cis*- and *trans*-trikentrin A  
(162, 163) (*Trikentrion flabelliforme*)



*trans*- and *cis*-trikentrin B  
(164, 165) (*T. flabelliforme*)



*iso-trans*-trikentrin B  
(166) (*T. flabelliforme*)

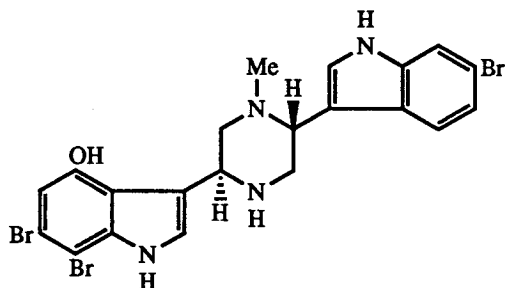


topsentin-A (167) :  $R^1 = R^2 = H$

-B1 (168) :  $R^1 = OH, R^2 = H$

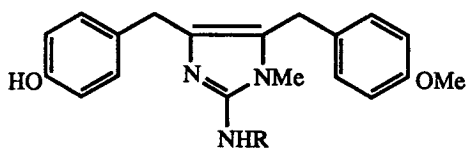
-B2 (169) :  $R^1 = OH, R^2 = Br$

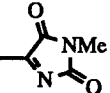
(*Topsentia genitrix*)



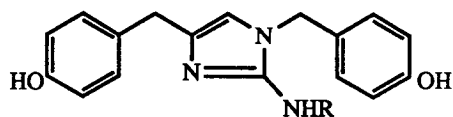
dagmacidon (170)

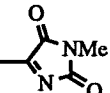
(*Dagmacidon* sp.)



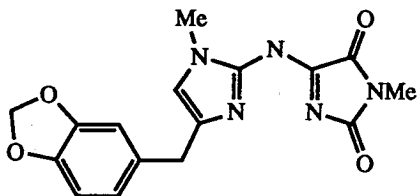
naamidine A (171) :  $R =$  

naamine A (172) :  $R = H$   
(*Leucetta chagosensis*)

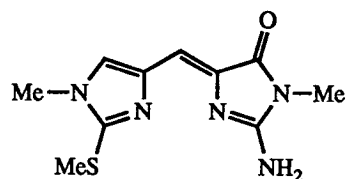


isonaamidine A (173) :  $R =$  

isonaamine A (174) :  $R = H$   
(*L. chagosensis*)

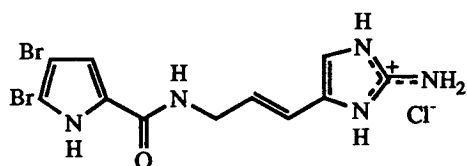


clathridine (175)  
(*Clathrina clathrus*)

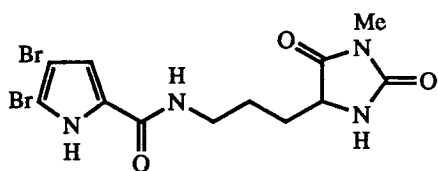


corallistine (176)  
(*Corallistes fulvodesmus*)

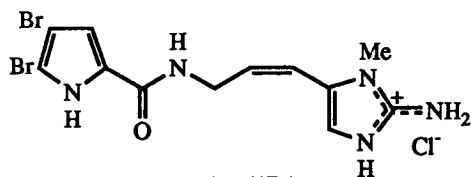




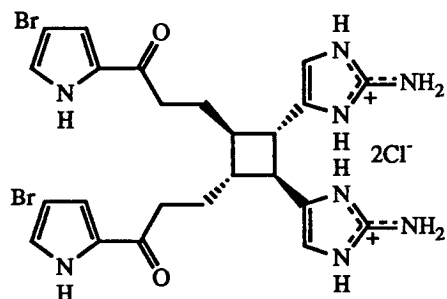
oroidin (177)  
(*Agelas* sp.)



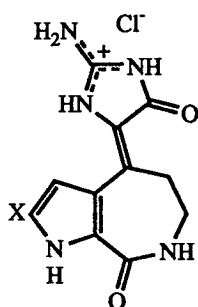
midpacamide (178)  
(unidentified sponge)



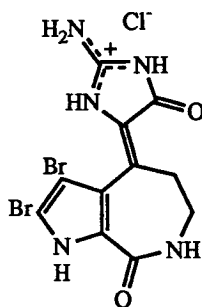
keramadine (179)  
(*Agelas* sp.)



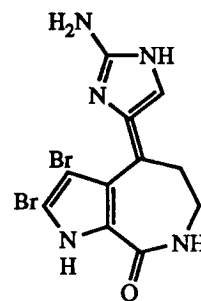
sceptrin (180)  
(*Agelas sceptrum*)



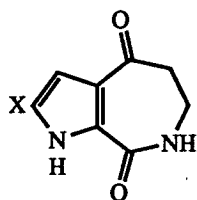
(181, X = H) (*Phakellia flabellata*)  
(182, X = Br) (*Axinella verrucosa*  
and *Acanthella aurantiaca*)



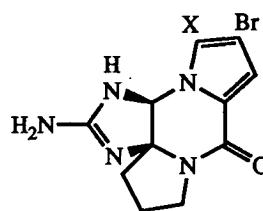
stevensine (183)  
(*Pseudoaxinyssa cantharella*)



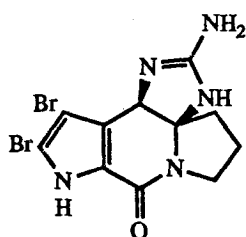
hymeniin (184)  
(*Hymeniacidon* sp.)



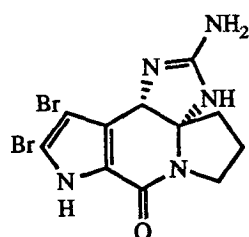
aldisin (185, X = H) and 2-bromoaldisin  
(186, X = Br) (*P. cantharella*,  
*Hymeniacidon aldis* and *Acanthella carteri*)



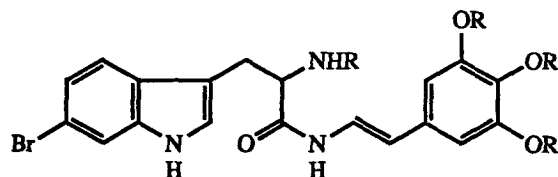
dibromophakellin (187, X = Br)  
and monobromophakellin (188, X = H)  
(*Phakellia flabellata*)



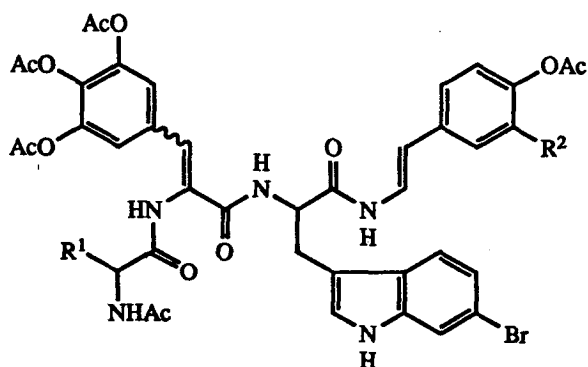
dibromocantharelline (189)  
(*Pseudoaxinyssa cantharella*)



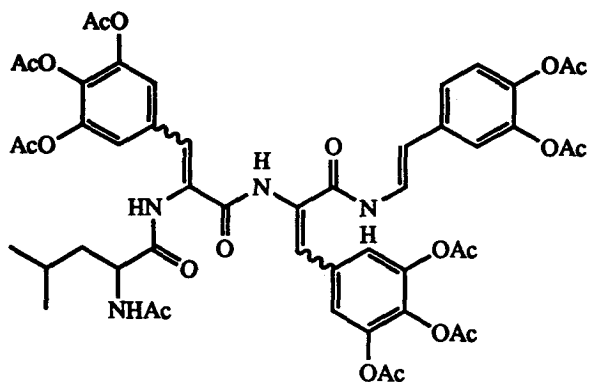
dibromoisophakellin (190)  
(*Acanthella carteri*)



tetra-acetylcionamide (191, R = Ac) and cionamide (192, R = H)  
(*Cliona celata*)



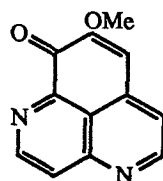
hexa-acetylcelenamide A (193) : R<sup>1</sup> = *sec*-Butyl, R<sup>2</sup> = OAc  
hexa-acetylcelenamide B (194) : R<sup>1</sup> = *iso*-Propyl, R<sup>2</sup> = OAc  
penta-acetylcelenamide D (195) : R<sup>1</sup> = *sec*-Butyl, R<sup>2</sup> = H  
(*Cliona celata*)



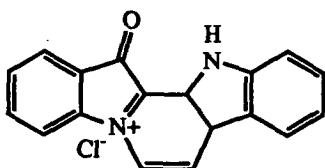
nona-acetylcelenamide C (196)  
(*Cliona celata*)



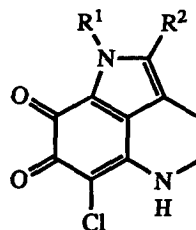
aaptamine (194, R = Me)  
and demethylaaptamine (195, R = H)  
(*Aaptos aaptos*)



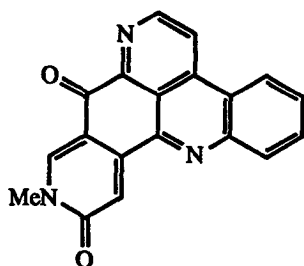
demethoxyaaptamine (196)  
(*A. aaptos*)



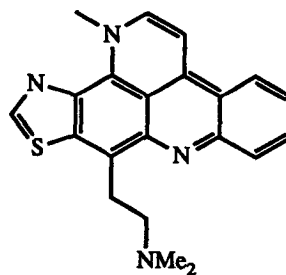
fascaplysin (197)  
(*Fascaplysinopsis* sp.)



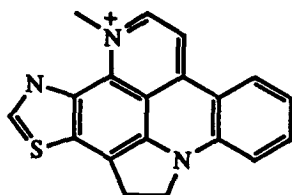
batzelline A (198) : R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = SMe  
B (199) : R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = SMe  
C (200) : R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = H  
(*Batzella* sp.)



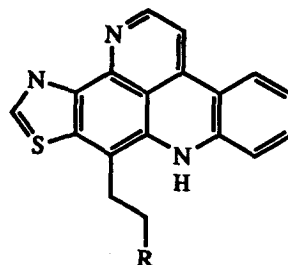
amphimedine (201)  
(*Amphimedon* sp.)



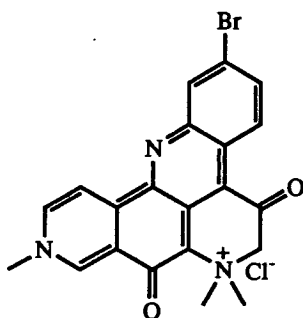
dercitin (202)  
(*Dercitus* sp.)



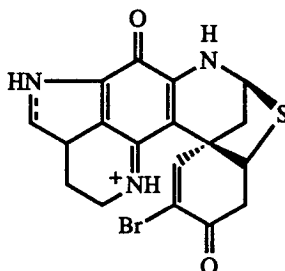
cyclodercitin (203)  
(*Dercitus* sp.)



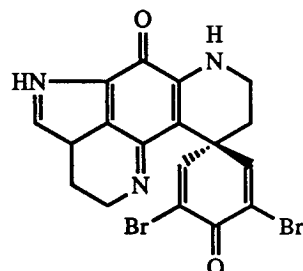
nordercitin (204) : R = NMe<sub>2</sub>  
dercitamine (205) : R = NHMe  
dercitamide (206) : R = NHCOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>  
(*Stelletta* sp.)



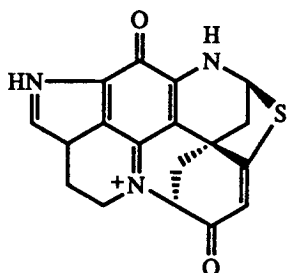
petrosamine (207)  
(*Petrosia* sp.)



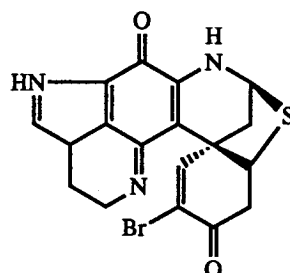
discorhabdins A (208) and B  
(209, dihydro) (*Latrunculia* sp.)



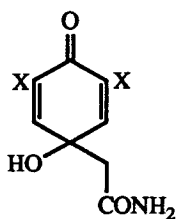
discorhabdin C (210)  
(*Latrunculia* sp.)



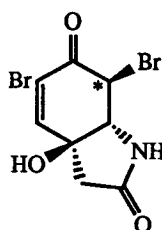
discorhabdin D (211)  
(*Latrunculia* sp.)



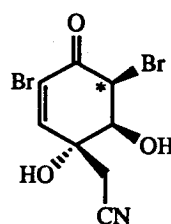
prianosin A (212)  
(*Prianos melanos*)



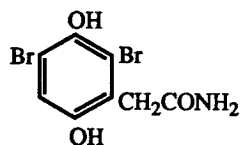
(213, X = Br)  
(*Aplysina fistularis*)  
(217, X = Cl)  
(*A. cavernicola*)



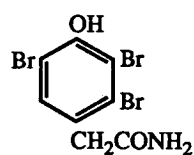
cavernicolins 1 (215)  
and 2 (216, epimer)  
(*A. cavernicola*)



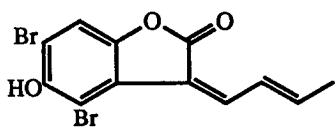
(218) and (219, epimer)  
(*A. laevis*)



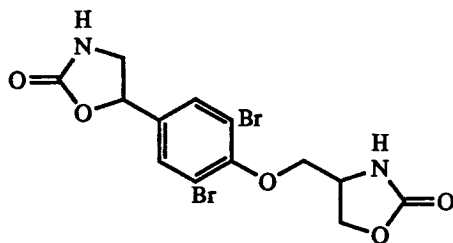
(214)  
(*A. fistularis*)



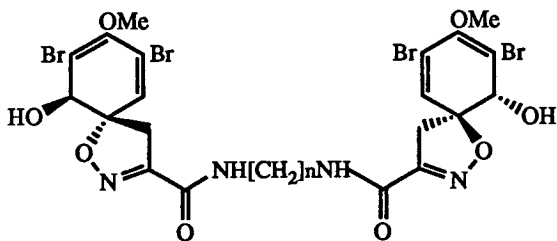
(220)  
(*Psammaphysilla purpurea*)



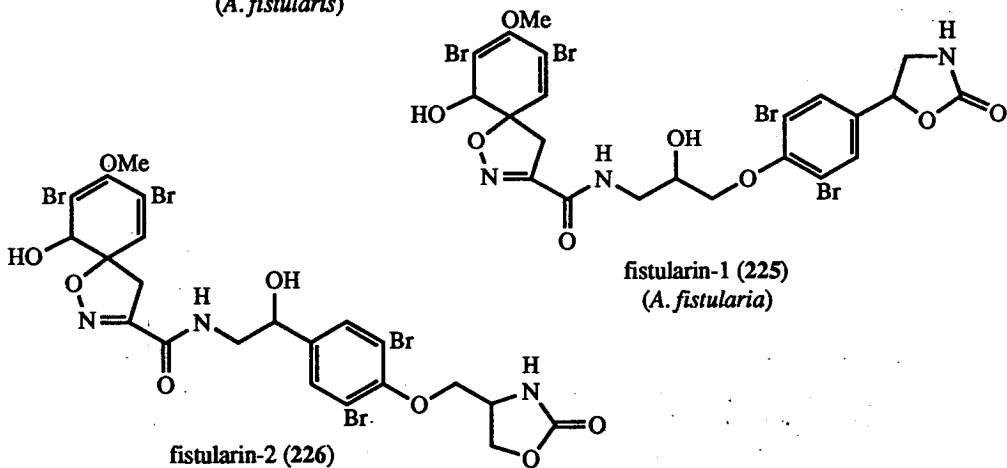
aplysinadiene (221)  
(*Aplysina aerophoba*)



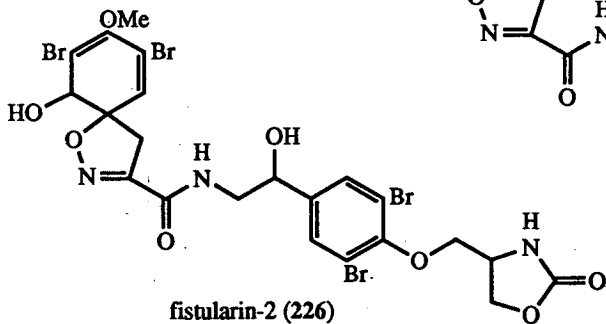
(222)  
(*A. aerophoba* and *Verongula lacunosa*)



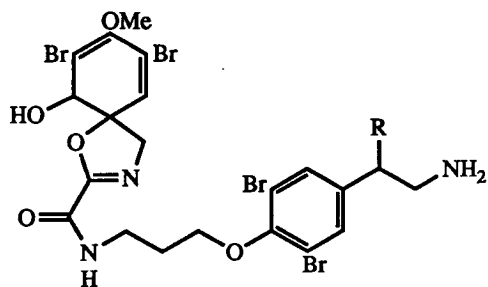
arothionin (223,  $n = 4$ )  
and homoarothionin (224,  $n = 5$ )  
(*A. fistularis*)



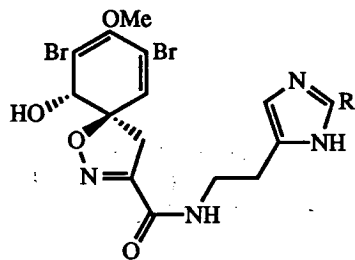
fistularin-1 (225)  
(*A. fistularia*)



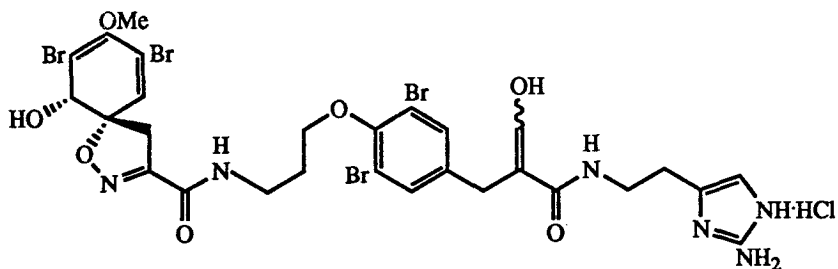
fistularin-2 (226)  
(*A. fistularia*)



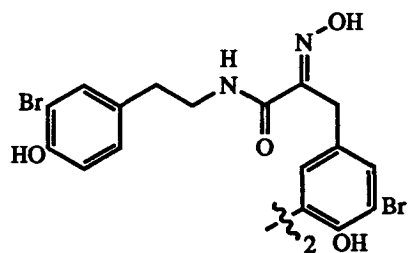
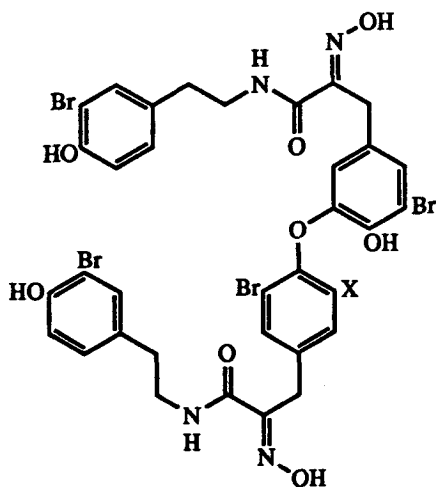
psammaplysin A (227,  $R = H$ ) and B (228,  $R = OH$ )  
(*Psammaplysilla purpurea*)



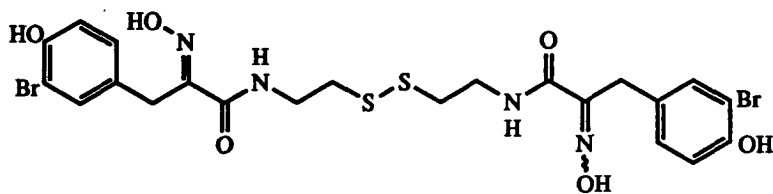
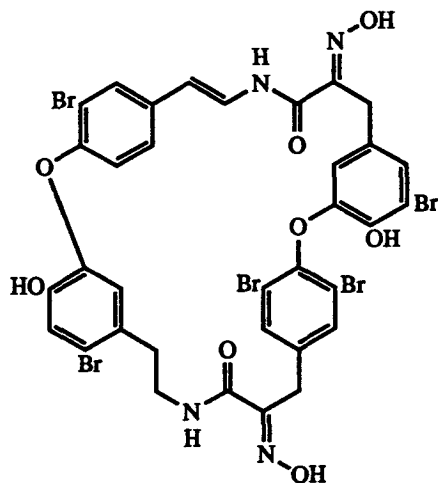
arotophobins -1 (229,  $R = H$ )  
and -2 (230,  $R = NH_2$ ) (*A. aerophoba*)



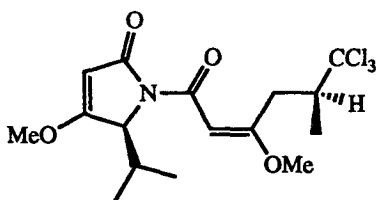
purealin (231)  
(*Psammopsylla pura*)



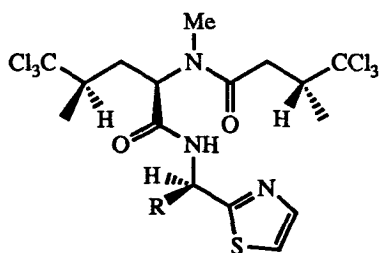
bastadins -1 (232, upper left, X = H),  
-2 (233, upper left, X = Br), -3 (234,  
upper right), and -4 (235, right)  
(*Ianthella basta*)



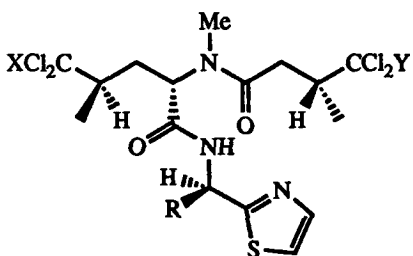
psammaplina A (236)  
(*Psammopsylla* sp. and *Thorectopsamma xana*)



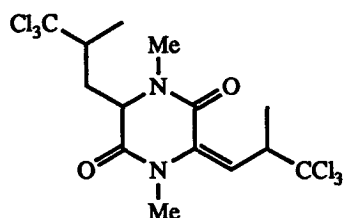
dysidin (237)  
(*Dysidea herbacea*)



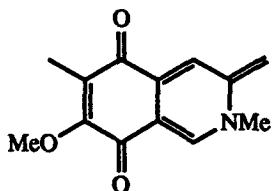
dysidenin (238, R = Me) and iso-  
dysidenin (239, R = H) (*D. herbacea*)



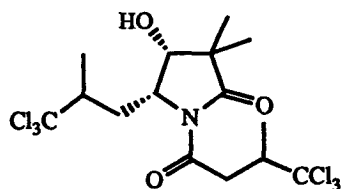
(240) : R = Me, X = Y = Cl  
(241) : R = H, X = Y = Cl  
(242) : R = Y = H, X = Cl  
(243) : R = X = H, Y = Cl  
(*D. herbacea*)



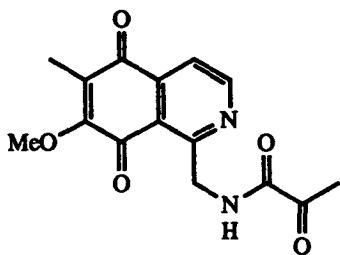
(244)  
(*D. herbacea*)



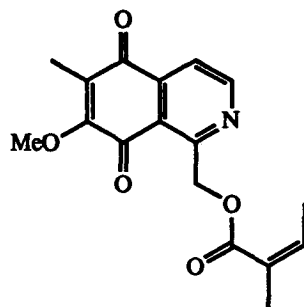
mimosamycin (246)  
(*Reniera* sp.)



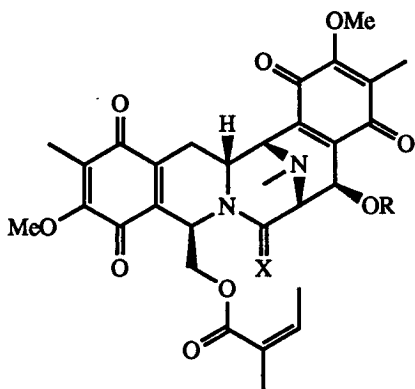
dysidamide (245)  
(*Dysidea* sp.)



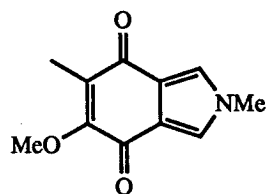
mimocin (248)  
(*Streptomyces lavendulae*)



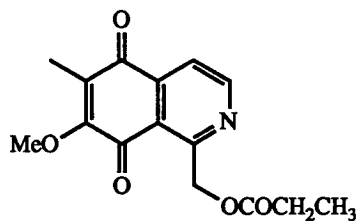
renierone (247)  
(*Reniera* sp.)



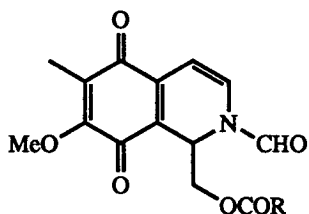
renieramycin A (249) : R = H, X = H<sub>2</sub>  
 B (250) : R = Et, X = H<sub>2</sub>  
 C (251) : R = H, X = O  
 D (252) : R = Et, X = O  
 (*Reniera* sp.)



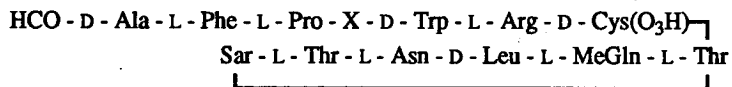
isoindole (253)  
 (*Reniera* sp.)



renierol propionate (254)  
 (*Xestospongia* sp.)

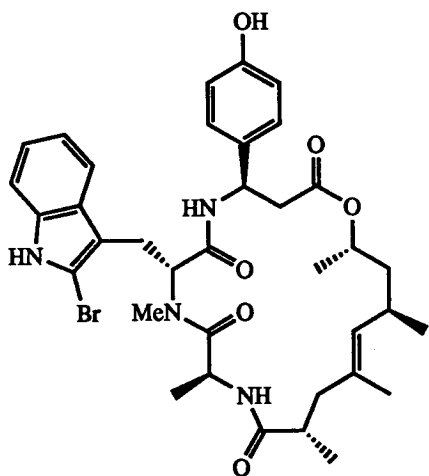


(255, R = Me) and (256, R = Et)  
 (*Xestospongia* sp.)

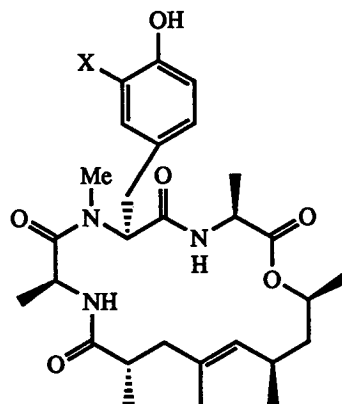


discodermin A (257) : - X - - D - *t* - Leu - L - *t* - Leu -  
 B (258) : - X - - D - *t* - Val - L - *t* - Leu -  
 C (259) : - X - - D - *t* - Leu - L - Val -  
 D (260) : - X - - D - Val - L - Val -  
 (*Discodermia kiiensis*)

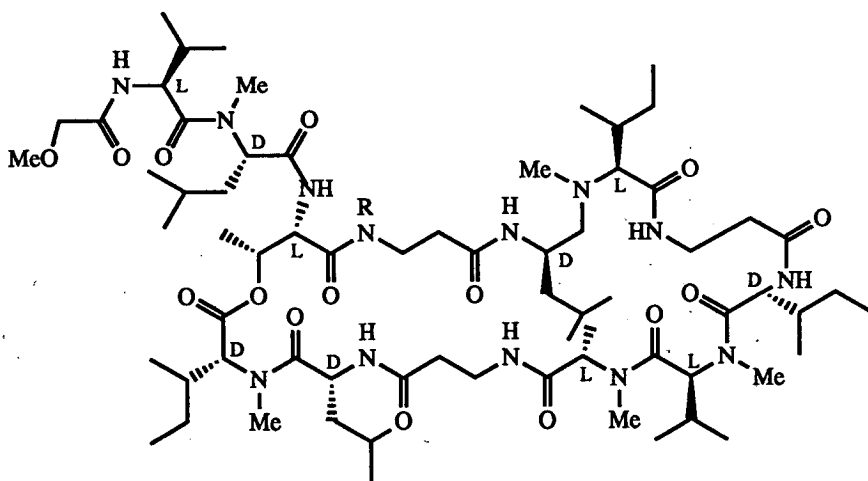




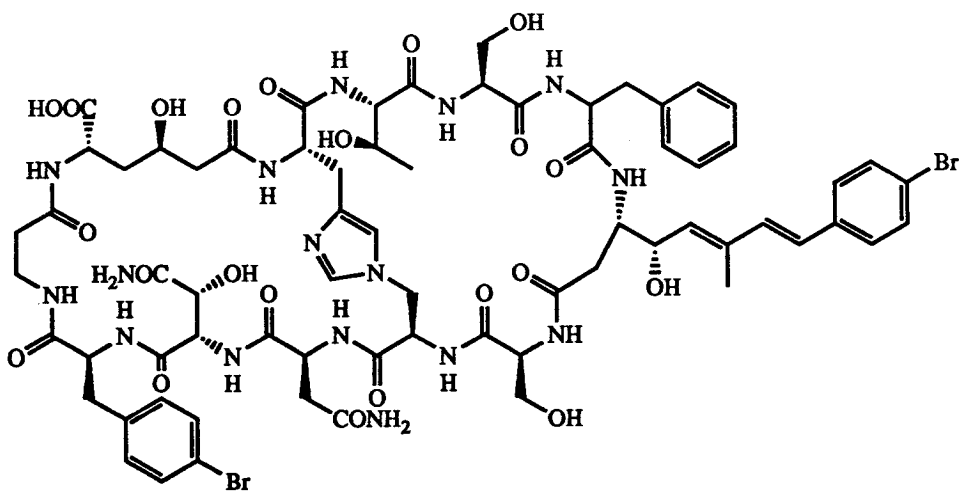
jaspamide (261)  
(*Jaspis* sp.)



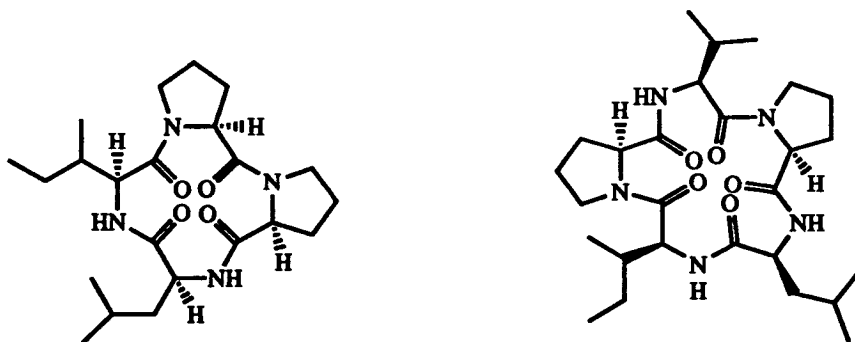
geodiamolides A (262, X = I)  
and B (263, X = Br) (*Geodia* sp.)



theonellapeptolides Id (= theonellamine B, 264, R = H)  
and Ie (265, R = Me) (*Theonella* sp.)



theonellamide F (266)  
(*Theonella* sp.)



fenestrins A (267, left) and B (268, right)  
(*Leucophloeus fenestrata*)

### 3.3.3. Terpenoids

해면의 대사물질중 terpenoids는 약 40%를 점하여 최다의 출현빈도를 보인다. 여기에 isoprenyl part를 가진 mixed biosynthetic products를 포함하면 terpene계열에 속하는 물질은 더욱 증가한다. 대부분의 terpenoids는 Dictyoceratida와 Dendroceratida의 두 목으로부터 추출되어 이들의 탄소골격의 구조와 종에 따른 분포가 이 두 목의 화학적 분류에 주된 요소(3.2.3. 해면의 화학적 분류)로 이용되었다.

다른 생물에서 추출된 terpenoids에 비하여 해면의 terpenoids는 몇 가지 독특한 경향을 나타낸다. 첫째, furan 혹은 furan이 산화되어 형성된  $\gamma$ -lactone 고리를 가진 terpenoids가 대단히 빈번히 발견된다. 둘째, 질소를 함유하는 terpenoids가 자주 발견되는데 이들은 amine, isonitrile, isocyanate, thioisocyanate, formamide등의 형태로 존재한다. 셋째, 일반적으로 동일 분류군에서 추출된 terpenoids중 sesterterpenoids는 숫적으로 가장 열세인데 해면에서는 sesterterpenoids의 추출빈도가 매우 높다. 넷째, sesterterpene의 terminal C<sub>4</sub> unit가 제거되어 형성된 것으로 추측되는 C<sub>21</sub> terpenoids가 다수 발견되었다. 다섯째, terpene cyclic peroxides가 빈번히 추출된다. 그리고 cyclic diterpenoids는 spongian 골격을, cyclic sesterterpenoids는 scalarane 골격을 가진 것이 다수 추출되는데 이들은 다른 생물에서 찾기 어려운 해면의 특징적 terpenoids 골격들이다.

해면의 terpenoids는 그 수가 매우 많으므로 이들을 체계적으로 정리, 분석하는데는 많은 어려움이 따른다. 일반적으로 천연물을 분류하는데는 세 가지 방법 즉 천연물이 추출된 생물, 천연물의 골격, 그리고 천연물의 특이한 작용기를 각각 기준으로 하는 방법이 있다. 그러나 해면의 terpenoids는 그 수가 많을 뿐 아니라 연구가 된 생물의 종 또한 많고, 동일한 생물에서 상이한 탄소골격을 가진 물질이 함께 추출되는 예가 빈번하며 동일한 작용기를 가진 물질의 탄소골격 또한 너무나 다양하다. 그러므로 본 연구에서는 isoprene units의 수를 기준으로 하여 sesqui-, di-, sester- 그리고 tri-terpenoids의 순으로 기술하였다. Terpenoids에 quinones이나 bases등이 결합된

mixed biosynthetic products는 해당 terpenoids의 후미에 언급하였다.

해면으로부터 furan기들을 가지고 있는 sesquiterpenoid들이 다수 발견되었다. *Oligoceras hemorrhages*로부터 얻어진 가장 간단한 furanosesquiterpene은 이전에 *Dendrolasius fuliginosus*로부터 분리되었던 dendrolasin(269)과 동일한 물질로 확인되었다. Dehydrodendrolasin(270), pleraplysillin-1(271) 및 pleraplysillin-2(272)가 *Pleraplysillia spinifera*로부터 이 얻어 졌다. 이 물질들의 구조는 분광 데이터 특히  $^1\text{H}$  NMR에 나타난 decoupling 데이터를 분석하여 결정되었다. 최근 pleraplysillin-1 (271)은 myrcene로부터 합성되었다.

*Dysidea herbacea*로부터 linear sesquiterpene furan(273)과 euryfuran(274)이 분리되었다. Euryfuran은 *Euryspongia*속과 여러 종의 nudibranch에서도 분리되었으며 최근 합성되었다. 오스트레일리아에 서식하는 *Euryspongia*속으로부터 알려진 대사물질들과 함께 2개의 새로운 sesquiterpene epoxide들인 (275)와 (276)이 분리되었다. 이들  $\gamma$ -lactone 고리는 furan이 비극성 조건에서 산화되어 형성된 것이다. *Microcionia toxystila*로부터 4개의 sesquiterpene들 (277)-(280)이 분리되었다. Microcionin-2 (278)는 boron trifluoride etherate에 의해서 microcionin-1 (277)으로 바뀐다.

*Dysidea*속으로부터 다수의 cyclic furanosesquiterpenoids가 추출되었다. *Dysidea pallescens*으로부터 sesquiterpene furan들인 pallescensin-1(281), pallescensin-2 (282), pallescensin-A(283)가 분리되었다. 이 물질들의 절대배열은 합성에 의하여 결정되었다. *Dysidea herbacea*로부터 특이한 spiro-fused 고리를 가진 spirodysin(284)이 분리되었다. Papua-New guinea에서 채집한 동일한 시료로부터 부대사물질인 herbadysidolide (285)와 함께 herbasolide(286)가 분리되었다. Herbadysidolide는 spirodysin 과 구조적으로 유사한 lactone이며 herbasolide는 norsesquiterpenoid이다. Herbadysidolide(285)와 herbasolide (286)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. Spirodysin(284)의 구조를 밝히기 위하여 화학반응이 이용되었다. Boron trifluoride etherate에 의한 축매반응을 spirodysin에 시도하면 acetic acid가 제거되면서 자리 옮김 반응이 일어나 furodysin(287)과 furodysinin(288)의 1:1 혼합물이 생성

된다. Furodysin과 furodysinin은 오스트레일리아 Sydney에서 채집한 *Dysidea*속으로부터 분리되었으며 라세미 혼합물로 합성되었다.

Brittany에서 채집한 *D. fragilis*로부터 furanosesquiterpene의 새로운 변형체인 penlanfuran(289)이 추출되었다. *Dysidea fragilis*로부터 새로운 sesquiterpene furan (290)과 이성체 관계인 2개의 butenolides(291)-(292)가 분리되었다. *Pleraplysilla spinifera*와 *Dysidea avara*의 혼합시료로부터 주대사물질로 difuranosesquiterpene longifolin(293)이 추출되었다. 인도에서 채집한 *D. herbacea*로부터 새로운 furanosesquiterpene인 herbacin(294)이 분리되었다.

오스트레일리아 서부지역에서 채집한 *Halichondria*속으로부터 (-)- $\beta$ -bisabolene과 bisabolene골격을 가지며 서로 이성체 관계에 있는 2개의 hydroquinone 유도체들인 (295)와 (296)이 얻어 졌다. 이들과 유사한 화합물들이 강장동물에서도 얻어진 바 있다. New Zealand에서 채집한 *Dictyodendrilla cavernosa*에서 새로운 furanosesquiterpene인 pallescensone(297)이 분리되었다. 이 물질의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. New Zealand에서 채집한 *Eurypon*속으로부터 4개의 새로운 sesquiterpene들이 발견되었다. 이중에 3개(298)-(300)는  $\beta$ -caryophyllene alcohol 골격을 가졌고 나머지 하나(301)는 axane 골격을 가지고 있다. 이 물질들의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. Alcohol(299)과 대응하는 methyl ether(300)는 분리과정에 생성된 인공물로 여겨 진다. 오스트레일리아에서 채집한 *Dysidea avara*로부터 얻어진 thiofurodysin(302)은 해면에서 최초로 분리된 sesquiterpene mercaptan 이다.

전기한 간단한 sesquiterpenoids 이외에도 해면으로부터 다수의 rearranged sesquiterpenoids가 분리되었다. *Pleraplysilla spinifera*로부터 pleraplysellin-1(271)과 spiniferin-1(303)이 분리되었다. Spiniferin-1의 구조는  $^{13}\text{C}$  NMR 데이터에 의해서 수정되었으며 전합성에 의해서 확인되었다.

Hawaii에서 채집한 *Dysidea fragilis*로부터 물고기에 의한 포획을 억제하는 2개의 furanosesquiterpene들인 nakafuran-8(304)과 nakafuran-9(305)가 분리되었으며

nakafuran-9는 양이온 고리화 반응을 이용하여 합성되었다. Furanosesquiterpene 전구 물질로부터 유도되었다고 여겨지는 aldehyde인 upial(306) 역시 *D. fragilis*로부터 분리되었으며 천연물과 광학 이성체 관계에 있는 (-)-upial이 (-)-carvone로부터 합성되었다. 육상 천연물로 알려진 독성물질 picrotoxinin(307)과 picrotin(308)은 해면 *Spirastrella inconstans*로부터 분리되었다.

해면에서 추출된 terpenoids의 중요한 특징은 질소를 함유하는 물질의 출현빈도가 다른 해양생물에 비하여 월등하다는 점이다. 이들 terpene alkaloids는 일반적으로 isonitriles(isocyanides), isothiocyanates, formamides 등의 형태로 추출되어 이들의 생합성적 상관관계가 큰 주목을 끌고 있다. 지금까지 연구된 결과들은 isonitriles의 합성은 무기의 cyanide ion이 terpenoids에 결합한 것이라는 증거가 얻어지고 있다.

Sesquiterpene isocyanide들은 Halichondria목과 이 해면을 먹고 사는 nudibranch들로부터 주로 추출된다. *Axinella cannabina*로부터 axisonitrile-4(309), axisothiocyanate-4(310) 및 axamide-4(311)가 분리되었다. 이 물질들의 절대배열은 axisonitrile-1(312)의 p-bromophenylthiourea 유도체를 만들어 X선 결정구조 분석을 함으로써 결정하였으며 이 중에서 axisonitrile-4(309)와 axisothiocyanate-4(310)은 합성에 의하여 확인되었다. Axisonitrile-1(312)과 그에 대응하는 10-epimer에 대한 새로운 합성과정이 보고되었다.

California에서 채집한 *Axinella*속으로부터 isocyanides, isothiocyanates 및 formamides가 얻어 졌으나 isocyanide(313)와 isothiocyanate(314)의 구조만 보고되었다. *Acanthella acuta*로부터 분리된 axisonitrile-3(315)과 1-isocyanoaromadendrane (316)의 2:3 혼합물은 어류독성을 나타내었다. 1-Isocyanoaromadendrane의 구조는 알려진 물질과의 상호변환에 의하여 확인되었다. *Acanthella acuta*에서 분리되었던 isocyanide 유도체인 acanthellin-1(317)이 대응하는 isothiocyanate(318) 및 formamide (319)와 함께 *A. cannabina*로부터 분리되었다. 다른 *Axinella cannabina*의 시료로부터 3개의 cis-eudesmane 유도체들(320)-(322)이 추가로 얻어 졌다. 이 중에서 isocyanide (320)와 isothiocyanate(321)은 이전에 *A. acuta*로부터 아주 높은 수율로 분리되었다.

오스트레일리아에서 채집한 *Acanthella pulcherrina*의 시료로부터 2개의 새로운 isothiocyanates인 (323)과 (324)가 얻어 졌다.

*Epipolasis kushimotoensis*로부터 isothiocyanate 유도체들인 epipolasin-A(325)와 epipolasin B(327) 및 대응하는  $\beta$ -phenylethylamine 첨가물들인 epipolasinthiourea-A(326)와 epipolasinthiourea-B(328)가 추출되었다. Epipolasin-A와 epipolasin-B의 구조는 화학분해 산물들에 의하여 결정되었다. Epipolasin-A(325)의 구조는 이전에 nudibranch *Cadlina luteomarginata*의 대사물질로 얻어진 것과 동일하였으며 광회전(optical rotation)의 부호와 크기에서만 차이가 난다. Epipolasin-B(327)의 구조는 전에 얻어 졌던 axisothiocyanate-2와 동일하였다. 이 두 화합물들은 입체이성체라는 것이 밝혀졌다. New Caledonia의 심해에서 채집한 *Stylotella*로부터 (+)- $\delta$ -selinene의 골격을 가진 stylotelline(329)이 분리되었다. *Pseudoaxinyssa pity*는 farnesyl isothiocyanate(330)를 함유하고 있다.

흔히 발견되는 전형적인 골격의 sesquiterpene alkaloids 이외에도 rearrangement의 기작에 대한 추측이 어려운 복잡한 골격의 alkaloids도 일부 추출되었다. *Trachyopsis aplysinoides*로부터 (1S\*,4S\*,5S\*,7R\*)-4-thiocyanato-9-cadinene(331)과 isothiocyanate(332)가 추출되었다. 이중에서 (331)은 유사한 물질들이 Halichondrida목에 속한 다른 종들로부터 자주 발견되었으나 이 종에서는 최초로 발견된 sesquiterpene isothiocyanate이다. (332)는 함께 추출된 (331)의 이중결합이 산성조건에서 고리화 반응을 거쳐 생성된 것으로 추측되는 tricyclic sesquiterpene이다. 이들의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다.

Hawaii에서 채집한 *Hymeniacidon*속으로부터 9-isocyanopupukeanane(333)과 2-isocyanopupukeanane(334)이 분리되었다. 2-Isocyanopupukeanane의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. 이 물질들의 전합성 과정이 보고되었는데 9-isocyanopupukeanane에 대해서는 세 가지, 2-isocyanopupukeanane에 대해서는 한 가지 방법이 알려 졌다. 또한 Guam에서 채집한 *Axinyssa*속으로부터 질소가 탄소골격에 치환된 위치가 다른 새로운 isothiocyanatopupukeanane(335)가 분리되었으며 그

구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다.

Cyclic peptides를 주로 함유한다고 알려진 *Theonella* cf. *swinhoei*로부터 theonellin isothiocyanate(336)와 theonellin formamide(337)가 추출되었다. 이들은 bisabolane 골격을 갖고 있는데 bisabolane은 많은 sesquiterpenoids 생합성의 전구물질 이기는 하나 그 자체로서 추출되는 예는 그리 많지 않다.

세 종류의 해면동물로부터 epimer 관계인 2개의 7-aminobisabolene 유도체들이 분리되었다. 이들 amino 유도체들은 대응하는 formamides의 가수분해의 결과로 형성된 것이다. (6R,7S)-7-Amino-7,8-dihydro- $\alpha$ -bisabolene(338)은 *Halichondria*속과 *Theonella*속으로부터 분리되었으며 (6R,7R)-7-amino-7,8-dihydro- $\alpha$ -bisabolene hydrochloride(342)는 *Ciocalypta*속에 속하는 종으로부터 추출되었다. 또한 동일한 시료로부터 유사한 isocyanate(343)와 isonitrile(344)이 함께 추출되었다. 대응하는 hydrochloride salt(339)와 isothiocyanate(340) 및 대칭적인 구조를 가진 urea 유도체 (341)가 또 *Halochondria*속으로부터 분리되었다. Urea 유도체의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. Amine(338)과 hydrochloride salt(342)는 시험관속에서 항미생물 및 항진균 효과를 보이고 또 amine(338)은 약간의 항암작용을 보인다.

전기한 terpene isonitriles 및 그 유도체들 이외에도 특이한 작용기를 가진 sesquiterpene alkaloids가 소수 발견되었다. *Pseudoaxinyssa pitys*는 특이한 carbonimidic dichloride 유도체들인 (345)-(350)을 포함하고 있다. 하나의 부대물질인 (347)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었으며 주대물질들인 (345)와 (346) 및 부대물질들인 (348)-(350)은 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. Carbonimidic dichloride 유도체들은 isocyanides에 염소를 첨가시키는 반응에 의하여 합성되었으며 이 과정은 생합성 과정과 동일한 것으로 여겨진다. 대응하는 isocyanide는 bacteria의 성장억제에 약간의 활성도를 보이지만 carbonimidic dichloride 유도체인 (345)는 bacteria의 성장을 전혀 억제하지 못한다.

Palau에서 발견된 산호의 표면에 부착하여 서식하는 *Siphonodictyon*속으로부터 산호에 독성을 미치는 sesquiterpene guanidine siphonodictidine(351)이 얻어 졌다. 생



화학적 실험결과 siphonodictidine(351)은 산호의 주된 골격물질인 calcium carbonate의 수용도를 증가시키는 것이 밝혀 졌고 이 작용에 의하여 해면의 부착숙주인 hard coral를 죽이는 것으로 추측된다. 일본에서 채집한 *Agelas nakamurai*로부터 추출된 특이한 sesquiterpene sulphone guanidine인 agelasidine A(352)는 진정제 효과 (antispasmodic activity)를 보인다. *Agelas*에서 추출된 다른 terpene alkaloids가 모두 diterpene 골격을 갖는데 비하여 이 물질은 유일한 sesquiterpenoid이다. 이 물질의 구조는 분광 데이터로부터 결정되었으며 hetero-Claisen 자리옮김 반응을 이용하여 합성되었으며 또 farnesol을 이용한 3단계 합성이 보고되었다. 이 화합물의 생합성적 선구 물질은 farnesol과 cysteine으로 추측된다.

해면에서 quinones 혹은 hydroquinones, sesquiterpenes가 결합된 mixed biosynthetic products를 발견하는 것은 그리 흔하지 않으나 이 물질들은 다양한 약리 작용을 하기 때문에 아주 중요하다. *Dysidea arenaria*로부터 분리된 간단한 sesquiterpene hydroquinone 및 quinone인 arenarol(353)과 arenarone(354)은 항암효과를 보인다. Arenarol의 구조는 대응하는 diacetate 유도체의 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. *Dysidea avara*로부터 추출된 avarol(355)과 avarone(356)은 시험관 내에서 인간의 면역결핍 virus인 HIV를 억제한다.

*Smenospongia aurea*의 시료로부터 두 개의 cyclic ethers인 aureol(357)과 8-epi-chromazonarol(358)이 분리되었다. 이들은 arenarols와 avarols 계열의 물질들이 고리화 반응을 거쳐 생성된 것으로 추측된다. 절대배열을 포함해서 aureol의 구조는 브롬화된 유도체의 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. *Smenospongia echina*의 시료에서는 phenol 유도체(359)가 분리되었다.

*Siphonodictyon coralliphagum*은 살아 있는 산호에 부착서식하는 해면동물이다. 이 종으로부터 서로 다른 크로마토그래피 과정을 이용하여 두 개의 siphonodictyal A(360)와 siphonodictyal B(361)가 얻어 졌다. 제시된 siphonodictyal-A의 구조는 의심의 여지가 없으나 siphonodictyal B의 구조는 후에 <sup>1</sup>H NMR의 NOEDS 실험 데이터에 의하여 수정되었다.

Puupehenones는 Dictyoceratida목에 속한 해면에서 분리된 methylene quinones이다. Puupehenone(362)는 Hawaii에서 채집한 *Heteronema*속으로부터 분리되었으나 Marshall군도의 Enewetak Atoll에서 채집한 같은 종의 시료에서는 halopuupehenones인 (363)과 (364)가 분리되었다. 또 Bahamas에서 멀리 떨어진 심해에서 채집한 *Strongylophora hartmani*의 시료에서도 puupehenone(362)이 분리되었다.

*Hippospongia metachromia*로부터 분리된 ilimaquinone(365)의 구조는 X선 결정 구조 분석에 의하여 결정되었으나 이 물질이 화학반응에 의하여 aureol로 변환되었기 때문에 이것의 절대배열은 수정되었다. 이 물질을 산화시킬 경우에 생성된 물질에 관해 발표된 연구결과는 틀린 것으로 밝혀 졌다. 또한 Palau에서 채집한 *Fenestraspongia*속으로부터 ilimaquinone(365)과 함께 5-epi-ilimaquinone(366)이 얻어 졌다. 이 물질들의 혼합물은 항미생물과 항암효과를 보이며 물고기의 포획억제 작용을 한다.

Palau에서 채집한 *Dactylospongia*속으로부터 서로 부분입체 이성체 (diastereomer) 관계인 4개의 새로운 sesquiterpene cyclopentenone들(367)-(370)이 분리되었다. 이 물질들은 ilimaquinone(365)의 고리가 축소된 형태를 가지고 있다. *Dactylospongenone A*(367)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었으며 *dactylospongenones B*(368), *C*(369) 및 *D*(370)의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 밝혀 졌다.

Okinawa에서 채집한 *Hippospongia cf. metachromia*의 시료로부터 2개의 새로운 prenylated quinone들인 *metachromins A*(371)와 *B*(372)가 분리되었다. 이 물질들의 구조는 분광 데이터에 의해서 결정되었다. 또 이 물질들은 L1210 백혈병 세포 (leukaemia cell)에 대해서 활성도를 보일 뿐만 아니라 강력한 혈관이완 작용(coronary vasodilating activity)을 한다. 또 다른 *Hippospongia metachromia*의 시료로부터 *metachromins A, B*와 함께 *metachromin C*(373)가 추출되었다. *Metachromins*는 *Smenospongia echina*의 대사물질과 유사한 탄소골격을 보유하고 있다.

*Xestospongia*속으로부터 추출되는 *halenaquinone* 계열의 생합성적 근원은

polyketide와 terpene중 어느 것인지 명확하지 않다. 현재로서는 sesquiterpene의 terminal dimethyl기중의 하나가 분리되어 형성된 norsesquiterpene quinones (hydroquinones)으로 보는 견해가 우세하다. *Xestospongia exigua*로부터 분리된 항미생물 효과를 보이는 halenaquinone(374)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. *Xestospongia sapra*로부터 두 개의 노란색 색소인 helenaquinol(375)과 helenaquinol sulphate(376)가 분리되었다. Helenaquinol은 광에 민감하여 즉시 *Xestospongia exigua*의 대사물질인 helenaquinone(374)으로 산화된다. 그러므로 helenaquinone은 분리과정중에 생성된 인공물질 가능성이 매우 크다. *Xestospongia sapra*로부터 분리된 xestoquinone(377)은 강심제(cardiotonic) 효과를 보이며 이 물질의 구조는 helenaquinone 과 분광 데이터를 비교함으로써 결정되었다. Helenaquinone(374) 및 이와 관련된 물질들의 절대구조는 CD 방법에 의하여 결정되었다.

Sesquiterpenoids와 마찬가지로 해면의 diterpenoids도 furan기나 furan이 산화된 butenolides ring을 가진 물질이 다수를 차지하고 있다. Belize에서 채집한 *Didiscus*속 으로부터 6개의 지방족 diterpenes(378)-(383)가 분리되었다. 이 물질들의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. Dictyodendrillolide(384)는 대보초로부터 채집한 *Dictyodendrilla*속의 희귀한 종으로부터 분리된 prenylated butenolide이다.

*Dysidea amblia*로부터 여러 가지 diterpene들이 추출되었다. Furan(385)은 ambliol A(386), dehydroambliol A(387), ambliolide(388) 및 ambliol B(389)의 전구 물질로 여겨 진다. Ambliol들의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었으나 이 중에서 ambliol B(389)의 구조는 후에 수정되었다. Ambliol B는 13단계 반응과정에 의하여 합성되었다. California의 Pt. Loma에서 채집한 *Dysidea amblia*의 시료는 Scripps Canyon에서 발견된 것과 다른 대사물질들을 주었다. 이 종으로부터 diterpenes인 ambliol C(390)와 ambliofuran(385)이 얻어 졌다. Ambliol C를 처음 분리했을 때 ambliol B라는 이름으로 제시되었던 구조는 틀린 것으로 밝혀 졌고 관련된 ester의 가수분해 산물의 X선 결정구조 분석에 의하여 수정되었다.

*Fasciospongia cavernosa*로부터 diterpene furan이 산화되어 생기는 것으로 여겨지는 어류독성 물질인 cavernosine(391)이 얻어 졌다. 이 물질은 diterpenoid의 terminal C-3 unit가 떨어져 나간 trisnorditerpenoid이다. 유명한 cytotoxic macrolide인 tedanolide를 함유하는 해면 *Tedania ignis*로부터 atisanediol(392)가 분리되었다. 이 물질은 대단히 특이한 형태의 4중고리 화합물이다.

해면의 cyclic diterpenoids중 추출빈도에 있어서 가장 많은 것은 4중고리의 spongian 골격을 가진 것이다. 이들은 *Spongia*속이나 그와 분류학적으로 밀접한 해면으로부터 주로 추출된다. *Spongia officinalis*로부터 얻어진 (393)은 spongian 계열중 가장 간단한 물질이다. *Spongia officinalis*로부터 새로운 탄소골격을 갖는 isoagatholactone(394)이 얻어 졌고 이 물질의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었으며 합성에 의하여 확인되었다. *Spongia*속으로부터 분리된 (395)는 전형적인 spongian diterpenoid이다. *S. officinalis*로부터 또 15a,16a-diacetoxyspongian(396)이 분리되었고 또 합성되었다. Aplysillin[=12a,15a,16a-triacetoxyspongian](397)은 *Aplysilla rosea*로부터 얻어진 물질이며 이 물질의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다.

*Igernella notabilis*로부터 3개의 새로운 spongian 유도체들이 분리되었다. 이들은 spongian의 C와 D ring 사이에 새로운 ketal ring을 형성하고 있는 5중고리 화합물이다. 7a,17b-Dihydroxy-15β,17-oxidospongian-16-one-7-butyrate(398)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었으며 대응하는 7-acetate(399)와 diol(400)의 구조는 분광 데이터를 비교함으로써 결정되었다. Butyrate ester인 (398)은 약간의 항암효과를 보인다.

Palau에서 채집한 *Dendrilla*속으로부터 dehydroambliol A(387), norrisolide(401) 및 dendrillolides A-C([(402)-(404)])가 얻어 졌다. Dehydroambliol A는 이전에 *Dysidea ambli*로부터 얻어 졌고 norrisolide는 nudibranch *Chromodoris norrisi*로부터 분리되었다. Norrisolide(401)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 밝혀 졌다. 나머지 물질들의 구조를 밝히기 위하여 spongian계 전구물질의 고리탄소가 끊어 지고 자리

옮김을 겪어 dendrillolide가 형성된다는 생합성적 가정하에 가장 그럴듯한 dendrillolide들의 이중고리 골격 구조가 결정되었다. 최근에 dendrillolide A의 정확한 구조는 dendrillolide B와 동일한 것으로 확인되었다. *Dysidea*속으로부터 macfarlandin E(405)와 shahamin A(406)가 얻어 졌다. Shahamin A의 구조는 분광 데이터 분석과 화학반응에 의한 변환에 의하여 결정되었다.

Spongian의 ring이 끊어져 형성된 secoditerpenoids도 다수 발견되었다. Aplysulphurin(407)은 *Aplysilla sulphurea*로부터 분리된 2개의 diterpene들중의 하나이다. 이 물질의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. 남태평양에서 채집한 *Darwinella*속에 속하는 종(이전에는 *Aplysilla rosea*로 분류됨)으로부터 aplysulphurin(407)과 함께 새로운 대사물질인 tetrahydroaplysulphurin-1(408)이 분리되었다. New Zealand에 서식하는 *Darwinella oreata*에서도 aplysulphurin과 tetrahydroaplysulphurin-1이 분리되었다.

*Spongionella gracilis*로부터 두 개의 특이한 norditerpene들인 gracilin A(409)와 gracilin B(410)가 얻어 졌고 이 물질들의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. Gracilin A의 구조는 aplysulphurin 골격이 탈이산화탄소 반응을 겪어 형성된다. Bisnorterpene인 gracilin B의 구조는 완전히 새로운 것이며  $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$  long-range-shift-correlated 2D NMR 실험에 의하여 결정되었으나 다시 NMR의 NOE 측정 에 의해 수정되었다. 남극에서 채집한 *Dendrilla membranosa*로부터 주대사물질로 9,11-dihydro -gracilin A(411)가 분리되었으며 부대사물질로 membranolide(412)이 얻어 졌다. *S. gracilis*의 다른 시료로부터 이 종의 대사물질들중에는 가장 특이한 대사물질인 spongiolactone(413)이 분리되었다.

홍해에 서식하는 *Spongia arabica*로부터 새로운 해면 대사물질인 spongiolactone A(414)가 얻어 졌다. 이 물질의 탄소골격은 spongian의 A ring이 산화되어 끊어진 것이다. *Spongionella gracilis*의 시료로부터 부대사물질로 새로운 nor-diterpene(415)이 얻어 졌다. 이 물질은 아직까지 발견된 적이 없는 탄소골격을 가지고 있다. 그러나 이 물질 역시 spongiane의 A와 B ring이 변화된 물질로 추측된다. *Aplysilla glacialis*

로부터 얻어진 *glaciolide*(416)는 *S. gracilis*의 대사물질과 매우 유사하며 그 구조는 여러 가지 NMR 분석방법을 통하여 결정되었다.

Spongian이 아닌 다른 탄소골격을 가진 diterpenoids도 다수 발견되었다. 외피를 형성하는 해면동물인 *Mycale rotalis*로부터 구조적으로 관계가 전혀 없는 diterpenes인 *rotalins A*(417)와 *B*(418)가 분리되었다. 이들의 구조는 분광 데이터 분석과 화학적 반응에 의하여 결정되었다.

오스트레일리아에서 채집한 *Higginsia*속으로부터 3개의 새로운 3중고리 diterpenes인 (419)-(421)이 분리되었다. 이 물질들의 골격은 아직까지 보고된 바 없는 특이한 것이다. Dihydroxy-ketone(419)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다.

*Xestospongia vanilla*로부터 apocarotenoid인 *xestodiol*(422)과 특이한 nor-diterpene인 *xestenone*(423)이 발견되었으며 분광 데이터 분석에 의하여 그 구조들이 결정되었다. 심해에 서식하는 *Epipolasis reiswigi*로부터 항바이러스 물질인 *reiswigins A*(424)와 *B*(425)가 얻어 졌으며 이 물질들의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었으나 자세한 분석결과는 보고되지 않았다. (-)-*Reiswigin A*의 절대 및 상대배열은 전합성에 의하여 결정되었다.

Sesquiterpenoids나 sesterterpenoids와는 달리 해면의 diterpenoids중 quinone과 mixed biosynthetic products나 cyclic peroxides를 형성하는 예는 매우 드물어 불과 수 개의 물질만이 추출되었다. *Strongylophora durissima*로부터 methyl ether인 *strongylophorine 1*(426) 및 phenol들인 *strongylophorine 2*(427) 와 *strongylophorine 3*(428)이 분리되었으며 이 물질들은 어류독성을 나타낸다. X선 결정구조 분석에 의하여 결정된 *strongylophorine 2 acetate*의 구조를 컴퓨터를 이용해 그리면 발표된 문헌에서 제시된 구조와 절대배열이 반대가 되는데 이 문제점은 수정이 되지 않았다.

오스트레일리아의 New South Wales 근해에서 채집한 *Latrunculia*속으로부터 nor-diterpene cyclic peroxide(429)가 얻어 졌다. *Latrunculia*는 일반적으로 sesterterpene peroxides를 생성하는데 이 물질은 유일한 diterpene peroxide이다.

Sesquiterpenoids와 함께 마찬가지로 해면으로부터 다수의 diterpene alkaloids가 발견되었다. 분류학적으로 관계 없는 2종류의 해면에서 diterpene isocyanides가 분리되었다. *Hymeniacidon amphilecta*로부터 8,15-di-isocyanoamphilect-11(20)-ene (430)과 대응하는 15-formamide(431)가 얻어 졌으며 이 물질들은 항미생물 효과를 보인다.

*Amphimedon (Adocia)*속으로부터 4중고리 물질인 7,20-diisocyanoadocane(432)이 분리되었다. 이 물질의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었으며 전합성에 의하여 절대배열도 밝혀 졌다. 전합성 과정에서 4중고리 구조는 (-)-menthol로부터 시작해서 형성되었으며 이 골격에 존재하는 isocyanide기는 titanium tetrachloride 존재 하에서 trimethylsilyl cyanide로 trifluoroacetate를 치환함으로써 도입되어 진다. 생합성적 실험결과 7,20-diisocyanoadocane(432)의 isocyanide기에 존재하는 탄소가 다른 생합성 과정을 통하여 형성되는지는 확실하지 않으나 cyanide ion에서 올 수 있다는 것은 증명되었다.

Palau에서 채집한 *Halichondria*속으로부터 8-isocyanoamphilect-10,14-diene (433)과 3개의 4중고리 diterpene isocyanides인 (3S\*,4R\*,7S\*,8R\*,11S\*,12R\*,13S\*)-8-isocyano-15,20-cycloamphilect-1-ene(434), (1S\*,3S\*,4R\*,7S\*,8R\*,13R\*)-7-isocyano-15,20-cycloamphilect-11-ene(435), 그리고 (3S\*,4R\*,7S\*,8S\*,11S\*,13R\*)-8-isocyano-15,20-cycloamphilect-1(12)-ene(436)가 분리되었다. 주 대사물질인 (436)은 예전에 *Amphimedon*속으로부터 분리되었으나 바른 구조가 제시되지는 못하였다. 이들의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다.

*Acanthella*속으로부터 대단히 흥미 있는 diterpene isocyanide들이 얻어 졌다. Kalihinols A(437)와 F(441)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. Kalihinols B(438), C(439) 및 E(440)의 구조는 분광 데이터를 비교함으로써 결정되었다. Guam에서 채집한 *Acanthella*속으로부터 미량으로 존재하는 kalihinols G(442)와 H(443)가 발견되었고 Fiji에서 채집한 *Acanthella*속에서는 kalihinol X(444)가 얻어 졌다. Kalihinol들은 *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus* 및 *Candida albicans*의 성장을 억제한다.

*Agelas*속으로부터 bases나 sulphone guanidines이 diterpenes에 결합된 alkaloids가 다수 추출되었다. 이들은 구조의 특이성과 강력한 생리활성도로 많은 연구의 대상이 되어 왔다. *Agelas*속으로부터 diterpene의 9-methyladenine 유도체들이 얻어졌으며 이 물질들은 항미생물 효과를 보인다. Agelines A(445)와 B(446)의 구조는 분광 데이터, 특히  $^{13}\text{C}$  NMR correlations의 분석에 의하여 결정되었다. Ageline B는 adenine이외에 pyrrole carboxylic acid가 diterpene의 terminal part에 결합되어 있는 매우 특이한 물질이다. 이들은 염기성 조건하에서 아주 불안정하다.

*Agelas nakamurai*로부터 diterpene인 5개의 새로운 9-methyladenine 유도체들이 분리되었다. Agelasines A(447), B(448), C(449), 및 D(450)의 구조는 이중고리 diterpene 골격을 가지고 있다. Agelasine A의 절대배열은 이것을 알려진 물질로 바꾸어 봄으로써 결정되었다. Agelasine B(448)의 구조는 kolavenic acid로부터 이 물질을 합성함으로써 확인되었다. 이 후에 Agelasines A(447)와 B(448)의  $^{13}\text{C}$  NMR 데이터가 수정되어 보고되었다. 다섯 번째의 새로운 대사물질인 agelasine E(451)가 알려진 물질인 ageline A(445)와 함께 분리되었다. Agelasine E의 절대배열은 ozonolysis시킨 후에 생성된 물질의 CD spectrum에 의해서 결정되었다. 이들 9-methyladeninium salts는 시험관에서  $\text{Na}^+/\text{K}^+$ 를 전달하는 효소인 ATPase를 억제하는 효과를 보이며 항미생물 및 진경제 효과도 보인다.

Enewetak Atoll에서 채집한 *A. mauritiana*의 시료로부터 2개의 diterpene alkaloid들인 agelasimine A(452)와 agelasimine B(453)가 분리되었다. Agelasimines에 존재하는 diterpene 부분에 대한 입체화학적 구조는 이전에 어떤 유도체의 X선 결정구조 분석에 의하여 결정된 바 있다. 이 물질들은 항암효과를 보일 뿐만아니라 칼슘통로에 대한 길항물질 및 아드레날린 차단제의 역할을 한다.

*A. nakamurai*의 다른 시료로부터 새로운 hypotaurocyamine 유도체들인 agelasidines B(454)와 C(455)가 분리되었다. 이 물질들의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었으며 절대배열은 ageline A(445)에 반대되는 것으로 밝혀 졌다. Agelasidine C는 합성되었다. Agelasidine들은 항미생물 효과를 보이며  $\text{Na}^+/\text{K}^+$ 를 전



달하는 효소인 ATPase 및 평활근(smooth muscle)을 억제하는 효과를 보인다.

Sesterterpenoids 즉 다섯 개의 isoprene units로 형성된 물질은 terpenoids중 자연계에 상당히 드물게 존재한다. 그러나 이들은 해면 특히 Spongidae과로부터 특히 빈번히 추출되어 sesterterpenoids와 이것과 관련된 C<sub>21</sub> furanoterpenoids는 Spongidae의 대표적인 2차 대사물질로 불린다. Tetronic acid기를 가진 선형 sesterterpenes는 *Ircinia*속으로부터 자주 분리되었다. *Ircinia variabilis*의 조추출물(crude extracts)은 이속에 존재하는 tetronic acid 유도체인 variabilin(456)때문에 *S. aureus*에 대해 강한 항생 효과를 보인다. Variabilin에 존재하는 tetronic acid기와 β 위치가 치환된 furan기는 <sup>1</sup>H NMR 상에서 이 물질의 양쪽 끝이라는 사실이 쉽게 확인된다. 또 <sup>1</sup>H NMR 데이터는 2개의 이중결합을 보여 주며 그 위치는 ozonolysis에 의하여 결정되었다. 이 물질의 입체화학적 구조는 결정되지 않았다.

지중해에서 채집한 *I. variabilis*는 새로운 tetronic acid인 palinurin(457)을 포함하고 있다. 이 물질의 구조는 <sup>13</sup>C NMR 데이터분석에 의하여 결정되었다. *Ircinia strobilina*로부터 얻어진 strobilin(458)과 *I. fasciculata*로부터 얻어진 fasciculatin (459)은 variabilin(456)의 이중결합 이성체들이다. *I. oros*로부터 얻어진 ircinins 1(460)과 2(461)는 모두 두 번째 furan 고리를 가지고 있다. 이 물질들의 입체화학적 구조는 아직까지 결정되지 않았다.

*Cacospongia scalaris*로부터 새로운 furanosesterterpene(462)이 분리되었다. 이 물질은 불가사리 수정란의 세포분열을 억제한다. 이 종류의 해면으로부터 *Ircinia*속에서 발견되는 대사물질들이 확인되었기 때문에 과연 *C. scalaris*인가에 대한 의문이 남는다. Okinawa에서 채집한 *Hippospongia*속으로부터 진경효과(antispasmodic effect)를 보이는 hippospongin(463)이 추출되었다. 이 물질은 선형 furano-sesterterpene의 첫 번째와 두 번째 isoprene units에 의한 추가적인 탄소고리를 형성한 탄소골격을 가지고 있다.

*Spongionella*속으로부터 2개의 새로운 furanosesterterpene들인 okinonellins A(463)와 B(464)가 분리되었다. Okinonellin A는 전에 발표된 hippospongin와 같은

물질인 것 처럼 보이거나 어느 논문에도 입체화학적 구조에 대해서는 밝히지 않았다. 발표된 논문에 나타난 데이터들을 비교해 보면 광회전(optical rotation)값과 butenolide 고리에 관련된  $^{13}\text{C}$  NMR 데이터 값이 차이가 난다. *Spongia idia*로부터 주대사물질인 idiadione(465)이 추출되었는데 이 물질은 다른 선형 sesterterpenoids와는 달리 butenolide ring이 없다.

*Luffariella variabilis*는 상당한 항미생물 효과를 보이는  $\gamma$ -hydroxybutenolides를 다수 포함하고 있다. 대표물질인 manoalide(466)는 이 분자에 존재하는 hemiketal 중심에 대한 이성체들의 혼합물이며 secomanoalide(467)는 부대사물질이다. Manoalide의 절대배열은 2-deoxy-D-ribose를 출발물질로 이용한 전합성에 의하여 결정되었다. 또 seco-manoalide를 중간체로 이용한 추가적인 합성과정도 발표되었다. 물질특허를 획득하여 신의약품으로 개발중인 manoalide의 소염효과의 기작은 phospholipase A<sub>2</sub>를 억제하는 것으로 밝혀 졌으며 이 물질은 또한 Ca<sup>++</sup>의 channel modulator로 이용된다.

*L. variabilis*의 다른 시료는 manoalide와 secomanoalide대신에 luffariellin A(468)와 luffariellin B(469)를 포함하고 있다. 이 물질들의 구조를 manoalide와 secomanoalide에 비교해 볼 때 alkyl 부분에 변화가 생겼으나 소염효과에는 전혀 영향을 미치지 않았다. Luffolide(470)는 Palau에서 채집한 *Luffariella*속으로부터 얻어진 4중고리 sesterterpene으로서 뱀독인 phospholipase A<sub>2</sub>에 의한 phosphatidylcholine의 가수분해를 억제한다. 이 물질의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다.

Palau에서 채집한 확인되지 않은 해면으로부터 항미생물 효과를 보이는 sesterterpene인 palauolide(471)가 얻어 졌다. Cacospongionolide(472)는 Tyrrhenian Sea에서 채집한 *Cacospongia mollior*의 시료로부터 얻어진 특이한 sesterterpene으로서 항암효과를 보인다. 이 물질은 manoalide 계열과 동일한 butenolide와 ketal ring을 갖고 있으나 hydrocarbon part가 고리화한 새로운 골격을 갖고 있으며 분광 데이터 분석에 의하여 구조가 결정되었다.

Palau에서 채집한 *Dysidea*속으로부터 얻어진 aldose reductase 억제제인

dysideapalaunic acid(473)에 대한 전합성 과정이 보고되었으며 이 전합성에 의해서 이 물질의 절대배열이 결정되었다.

*Ircinia wistarii*로부터 특이한 tetronic acid인 iricinianin(474)과 wistarin(475)이 얻어졌다. 이 물질들은 적당히 불포화된 선형 전구물질이 [4+2] cycloaddition 반응을 하여 형성된 것으로 여겨진다. Iricinianin(474)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. 이 물질의 생합성 과정을 모방한 합성방법이 보고되었는데 핵심 반응으로 Diels-Alder 반응을 이용하였다.

Scalarins는 해면의 sesterterpenoids중 가장 유명한 5중고리 화합물로서 Dictyoceratida목에 속한 해면에서 주로 발견된다. 5중고리 화합물인 scalarin(476), deoxyscalarin(477) 및 scalaradial (478)은 각각 *Cacospongia scalaris*, *Spongia officinalis* 및 *Cacospongia mollior*로부터 분리되었다. 이 세 가지 물질들은 간단한 화학반응에 의하여 상호변환된다. Scalarin의 구조는 분광 데이터와 화학반응에 의하여 결정되었다. Scalaradial 계통에 속하는 어떤 물질들은 항암효과나 물고기 포획 억제 효과를 가지고 있기 때문에 특히 흥미롭다.

일본에서 채집한 *Cacospongia scalaris*의 시료로부터 scalaradial(478), desacetylscalaradial(479) 및 heteronemin(481)이 분리되었다. 이 중에서 desacetyl-scalaradial은 가장 강력한 항암효과를 가지고 있다. *Spongia nitens*는 12-epi-scalarin(480), 12-epi-deoxoscalarin(482) 및 scalarobutenolide (483)를 포함하고 있다. *Spongia idia*는 scalarins와 선형 sesterterpenes를 포함하고 있다. 주대사물질은 idiadione(465)과 scalarin 유도체들인 heteronemin(481)과 12-epi-deoxo-scalarin (482)이다. *Cacospongia mollior*로부터 얻어진 furoscalarol(484)은  $\alpha$ 와  $\beta$  위치가 치환된 furan이다.

인도 태평양 해역에서 발견되는 여러 종들로부터 C-19나 C-24에 alkyl기가 치환된 scalarin들이 발견되었다. *Dysidea herbacea*로부터 4개의 알킬화된 scalarin들 즉 scaldysin A(485), scaldysin B(486), scalarherbacin A(487) 및 scalarherbacin B(488)가 분리되었다. Scaldysin B의 구조는 대응하는 methyl ketal의 X선 결정구조

분석에 의하여 확인되었다.

*Lendenfeldia*속으로부터 얻어진 새로운 methylscalarins(489)-(490)은 C-22가 산화되었으며 강력한 소염효과를 보인다. *Hyrtios erecta*(=*Heteronema erecta*)로부터 25-norscalarin인 hyrtial(491)이 얻어 졌다. 이 부대사물질과 함께 알려진 물질인 heteronemin(481), 12-epi-scalarin(480)이 추출되었다.

Okinawa에서 채집한 *Phyllospongia foliascens*로부터 소염효과를 보이는 bishomosesterterpene인 foliaspongin(492)이 얻어 졌다. Okinawa에서 채집한 *P. foliascens*의 다른 시료로부터 foliaspongin(492)과 scaldysin B(486) 뿐만 아니라 dehydrofoliaspongin(483)과 phyllofoliaspongin(494)이 얻어 졌다. (493)과 (494)의 구조는 분광 데이터를 비교함으로써 결정되었다. Phyllofoliaspongin은 혈소판의 응집을 저해하며 혈관확장 및 항암효과를 보인다.

New Guinea에서 채집한 *Carteriospongia foliascens*의 시료로부터 새로운 bishomosesterterpene들인 (495)와 (496)이 분리되었다. 카르복실산인 (495)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었으며 특이한 cyclobutanol 고리를 가진 (496)의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 확인되었다. *C. foliascens*의 다른 시료로부터 새로운 20,24-dimethyl-25-norscalarane인 (497)이 얻어 졌으며 분광 데이터 분석에 의하여 이 물질의 구조가 결정되었다.

해면의 terpenoids중 탄소골격에 있어서 가장 특이한 것은 C<sub>21</sub> furanoterpenoids로서 이들은 해면의 furanoterpenes중에 가장 많은 수를 차지한다. 이들은 생합성적으로 sesterterpene의 terminal C-4 unit가 떨어져서 형성되는 것으로 추측되며 대부분이 사슬의 양끝에 furan기를 가지고 있다. 이런 화합물들중 *Hippospongia comunis*와 *Lendenfeldia*속에서 추출된 anhydrofurospogin 1(498)은 가장 기본적인 물질이며 다른 것들은 prenyl 사슬의 중앙에 존재하는 산화형태에 따라 구조에 차이가 생긴다.

사슬의 중앙이 산화된 많은 물질들은 *H. comunis*에서 추출된 furospogin 1(499)과 구조적으로 연관되어 있다. Furospogin 1은 이런 계통의 물질들중에 절대배열이 알려진 몇 안되는 물질들중에 하나이다. 이 물질들의 사슬 양끝과 furan기의 β 위치가

서로 결합되어 있다는 사실은  $^1\text{H}$  NMR에 의해서 확인되었으며 olefin 부분의 이중결합이 존재하는 위치는 ozonolysis 산물을 분석함으로써 결정되었다. 알코올기의 위치는 짝풀림(decoupling)에 의하여 밝혀 졌으며 산소가 존재하는 탄소의 절대배열은 Horeau 방법에 의하여 결정되었다. 마지막으로 알코올을 탈수시켜 diene으로 만들어 ozonolysis를 하면 (R)-2-methyladipic acid가 얻어진다. 이 물질에 의해서 methyl기가 존재하는 탄소의 절대배열을 확인할 수 있다. 또 세 군대가 치환된 olefin의 입체화학적 구조는  $^1\text{H}$  NMR에 나타난 methyl기의 화학적 이동값(chemical shift)에 의해서 trans로 확인되었다.

*Leiosella*속으로부터 tetrahydrofurospingin 1(500) 그리고 *Spongia*속으로부터 tertiary alcohol(501)이 각각 추출되었다. Furospingolide(502)는 *Dysidea herbacea*에서 얻어진  $\text{C}_{21}$  butenolide이다. 이 물질은 anhydrofurospingin 1(498)와 함께 *Lendenfeldia*속에서도 분리되었다. *Carteriospongia*속(*Phyllospongia dendyi*)은 furodendin(503)을 생성하는데 이 물질은 trinorsesterterpene인  $\text{C}_{22}$   $\delta$ -lactone으로 여겨진다. 최근에 *Cacospongia scalaris*로부터 세 개의 새로운  $\text{C}_{21}$  furanoterpene들인 cacospongione A(504), cacospingienones A(505) 및 B(506)가 발견되었다. Cacospingienones A와 B는 용액속에 방치하면 서로 변환되는 이성체 관계이다. 이 이성체들은 구조적으로 furospingin-1과 밀접한 관련이 있다.

일반적으로 천연물로 추출되는 대부분의 cyclic peroxide들이 polyketide 탄소골격을 가지고 있으나 해면에서는 norsesterterpenoid 골격을 가진 peroxy-acid들이 다수 추출되었다. Muqubilin(507)은 홍해에서 채집한 *Prianos*속으로부터 분리된 대사물질로서 향미생물 및 항암효과를 보인다. 이 물질은 prianicin A라는 이름으로 같은 종의 다른 시료로부터 분리되었다. 하지만 여기에서 제시된 입체화학적 구조는 상당한 의심의 여지가 있는 것으로 뒤에 발표된 논문에서 지적되었다. Tonga에서 채집한 *Prianos*속의 또 다른 시료에서도 muqubilin이 보고되었다.

*Sigmosceptrella laevis*로부터 자리웁김이 일어난 drimane 고리를 가진 세 개의 norsesterterpene peroxide들이 발견되었다. Sigmosceptrellins A(508), B(509) 및

C(510)은 어류독성을 보인다. Sigmosceptrellin A의 구조는 대응하는 methyl ether를 X선 결정구조 분석함으로써 결정되었다. Sigmosceptrellin B(509)는 *Prianos*속에서도 prianicin B라는 다른 이름하에 부대사물질로 분리되었다.

오스트레일리아의 New South Wales에서 채집한 *Latrunculia*속으로부터 항미생물 효과를 보이는 norsesterterpene cyclic peroxides인 (511)과 (512)가 얻어 졌다. 여기서 하나 주목할 만한 사실은  $\beta$ -peroxyacid가 대응하는 ester에 비해서 훨씬 큰 생리 활성도를 보이거나 불안정하다는 약점이 있다는 것이다. Trunculins A(513)와 B(514)는 오스트레일리아의 북쪽 해역에서 채집한 *Latrunculia brevis*의 시료로부터 얻어진 새로운 골격을 가진 norsesterterpene cyclic peroxide들이다. 이 물질들은 대응하는 methyl ester들인 (515)-(516)와 함께 얻어 졌으나 acids만 중요한 항미생물 효과를 보인다. Methyl ester들의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었으며 이 물질들의 절대배열은 Horeau의 방법에 의하여 밝혀 졌다. *Mycale ancorina*로부터 두 개의 norsesterterpene들인 (517)과 (518)이 대응하는 methyl ester의 형태로 분리되었으며 이 methyl esters(519)-(520)들의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다.

해면에서 추출된 sesterterpene hydroquinones, sulphates 및 alkaloids등 mixed biosynthetic products는 그 수가 많지 않으므로 함께 다루었다. *Microciona toxistyla*로부터 추출된 sulphate 염을 가수분해 한 결과 두 개의 sesterterpene phenols인 (521)과 (522)가 얻어 졌다. 이들의 구조는 (522)의 triacetate를 X선 결정구조 분석함으로써 결정되었다. 이 물질들은 고리접합 부분의 치환 형태가 아주 특이한 탄소골격을 갖고 있다. 하지만 해면으로부터 직접 추출된 형태인 sulphate 염의 구조는 아직까지 밝혀지지 않았다.

*Dysidea pallescens*로부터 분리된 disidein(523)의 구조는 분광 데이터 분석과 화학분해 반응에 의해서 결정되었다. 같은 해면으로부터 두 개의 할로겐화된 sesterterpene phenols인 6'-chlorodisidein triacetate(524) 와 6'-bromodisidein triacetate(525)가 분리되었으며 (525)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. Triacetate(524)와 (525)는 disidein(523)으로부터 합성되었는데 이렇게 함으로써

추출당시에 확실하지 않았던 disidein의 구조와 절대배열이 결정되었다.

California에 서식하는 Halichondriidae과에 속한 종으로부터 sulphate기를 가진 sesterterpene hydroquinone(526)과 3개의 sulphates(527)-(529)가 얻어 졌으며 이들 halisulphates 1-4의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다.

*Cacospongia mollior*로부터 scalarial들이 primary amine들과 반응해서 형성된 것으로 보이는 molliorin들이 분리되었다. Molliorin-a(530)와 molliorin-b (531)의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. *Ircinia*속으로부터 acetyl cholinesterase를 억제하는 sesterterpene인 suvanine(532)이 얻어 졌다. 이 물질에 대해서 처음 제시된 구조는 아직까지 발견된 유래가 없는 enol guanidinium 부분을 가지고 있다. 이 enol guanidinium 부분은 질량분석 데이터로 확인하기 어렵기 때문에 제시된 구조는 부정확한 것으로 여겨 졌고 실제로 후에 NMR자료에 의하여 수정되었다. 이 물질은 Fiji와 Palau에서 채집한 *Coscinoderma*속에서도 발견되었다.

Sulfircin(533)은 심해에서 자라는 *Ircinia*속으로부터 N,N-dimethyl-guanidinium salt의 형태로 얻어진 sesterterpene guanidine sulphate이며 항진균 효과를 보인다. 이 물질의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다.

해면의 non-steroidal triterpenoids는 그 수는 많지 않으나 모두 대단히 독특한 구조를 갖고 있다. *Nagalopastas*속으로부터 세 개의 triterpenoid들인 mokupalide (534), hydroxymokupalide(535), 및 acetoxymokupalide(536)가 추출되었다. Mokupalide의 구조는 전합성에 의하여 확인되었다. Fiji에서 채집한 *Jaspis stellifera*로부터 malabaricane 골격을 가진 세 개의 triterpene들(537)-(539)이 분리되었다. (539)는 Somalia에서 채집한 *Stelletta*속으로부터도 얻어 졌으며 X선 결정구조 분석에 의하여 구조가 결정되었다. 그러나 (537)과(538)의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 제시되었으나 확실하지 않다. (537)과 (538)의  $^{13}\text{C}$  NMR데이터는 이들이 malabaricane 골격대신 malabaricane과 C-8과 C-9위치에서 이성체 관계에 있는 isomalabaricane 골격을 가지고 있음을 암시하고 있다.

*Siphonochalina siphonella*로부터 특이한 triterpenoid들이 얻어 졌다.

Sipholenol A(540)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. Sipholenol A이 산화하면 sipholenone A(541)가 된다. Sipholenol A와 sipholenone A의 2D NMR에 대한 연구결과가 보고되었다. Siphonellinol(542)은 다른 대사물질들과 비교하여 분자의 한 끝이 대단히 다른 탄소골격을 가지고 있는 물질이다. *S. siphonella*의 다른 시료로부터 5중고리 골격을 가진 새로운 triterpene인 neviotine A(543)가 분리되었다. 이 물질의 평면구조는 분광 데이터 분석과 화학반응을 이용한 구조변화에 의하여 결정되었다. 그러나 이 물질의 입체화학적 구조는 밝혀지지 않았다.

Truk에서 채집한 *Asteropus*속으로부터 triterpene galactosides인 pouosides A-E(544)-(548)가 분리되었다. 이 물질들의 특이한 탄소골격은 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. British Columbia에서 채집한 *Xestospongia vanilla*의 시료로부터 triterpene disaccharides인 xestovanin A(549)와 secoxestovanin A(550)가 얻어 졌다. 이 물질들의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다.

많은 해면은 다량의 steroids를 함유하고 있다. 이들의 구조와 분포는 해면의 화학적 분류의 중요한 기준으로 이용된다. Cholesterol등 여러 종류의 생물에 공통적으로 존재하는 물질이외에도 해면으로부터 다수의 특이한 steroids가 추출되었는데 이들 중 특히 polyhydroxysteroid는 다양한 생리활성 효과를 나타낸다. Halistanol sulphate(551)는 *Halichondria cf. moorei*로부터 얻어진 sodium sulphate기가 세 개가 존재하는 형태의 화합물이다. 구조적으로 halistanol과 밀접한 관련이 있는 새로운 sterol disulphate(552)와 sterol trisulphate(553)이 각각 *Halichondria*속과 *Trachyopsis halichondrioides*로부터 발견되었다.

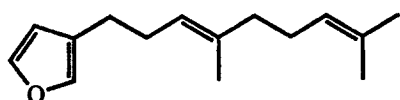
*Axinella agnata*로부터 2개의 특이한 steroid들인 agnatasterones A(554)와 B(555)가 얻어 졌다. *Dysidea*속으로부터 polyhydroxylated sterol(656)이 분리되었으며 이 물질은 약간의 항암효과를 보인다. 이 물질에 존재하는 C-6의 입체화학적 구조는 후에 수정되었다. 이것을 밝히기 위하여  $^1\text{H}$  NMR 방법으로 pyridine에 의해서 유도된 벗김(deshielding) 현상이 이용되었다. 오스트레일리아의 Townsville에서 채집한 *Dysidea herbacea*의 시료는 상당히 많은 양의 herbasterol(557)을 포함하고 있다.



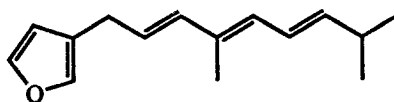
이 물질은 retro-aldol 반응 생성물로서 어류독성을 보이며 그 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. *Dysidea etheria*로부터 3개의 새로운 polyhydroxylated sterol들인 (558)-(560)가 분리되었다.

*Hippospongia communis*로부터 얻어진 5,6-secosterol인 hipposterol(561)의 구조는 합성에 의하여 확인되었다. *Anthracuata graceae*로부터 고리 A가 수축된 sterol들인 anthosterones A(562)와 B(563)가 얻어 졌다.

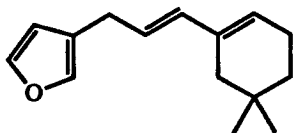
*Plakina*속으로부터 steroid 형태의 alkaloid들인 plakinamines A(564)와 B(565)가 분리되었다. 이 물질들의 구조는 ergosterol로부터 합성된 모델 화합물들의 분광 데이터와 비교함으로써 결정되었다. 이 물질들은 산호를 과잉 성장시켜 죽이는 효과를 보인다.



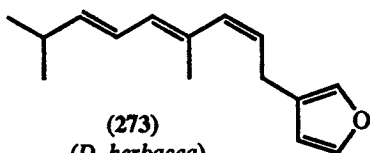
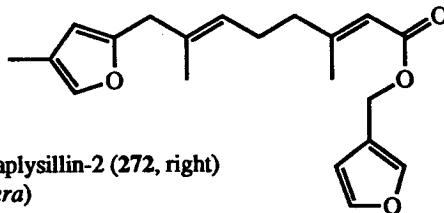
dendrolasin (269) (*Oligoceras hemorrhages*  
and *Dendrolasius fuliginosus*)



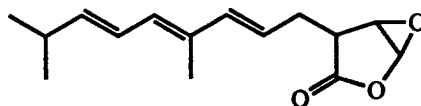
dehydrodendrolasin (270)  
(*Pleaplysilla spinifera*)



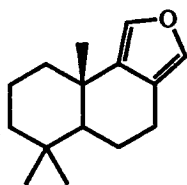
pleraplysillin-1 (271, left) and pleraplysillin-2 (272, right)  
(*Pleraplysilla spinifera*)



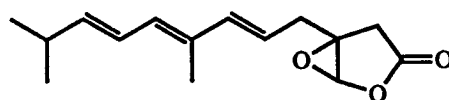
(273)  
(*D. herbacea*)



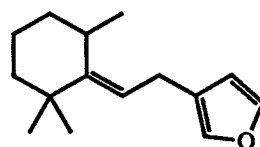
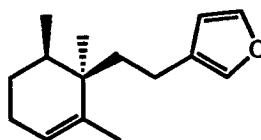
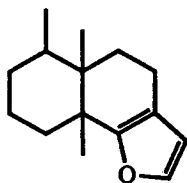
(275)  
(*Euryspongia* sp.)



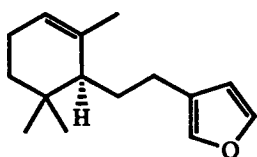
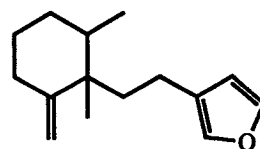
euryfuran (274)  
(*D. herbacea* and *Euryspongia* sp.)



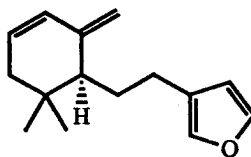
(276)  
(*Euryspongia* sp.)



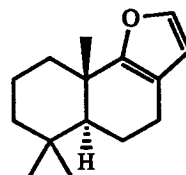
microcionin-1 (277) ~ microcionin-4 (280)  
(from upper left clockwise) (*Microcionia toxystila*)



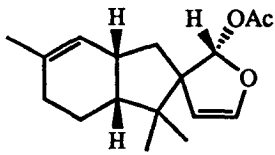
pallelescensin-1 (281)  
(*Dysidea pallelescens*)



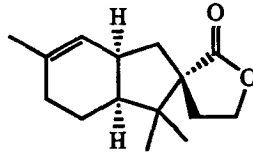
pallelescensin-2 (282)  
(*D. pallelescens*)



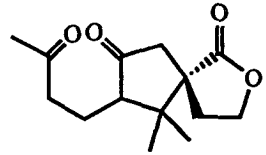
pallelescensin-A (283)  
(*D. pallelescens*)



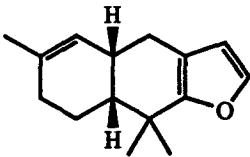
spirodysin (284)  
(*Dysidea herbacea*)



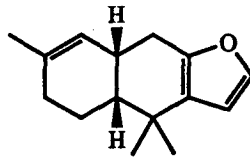
herbadyssidolide (285)  
(*D. herbacea*)



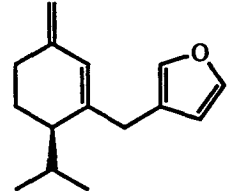
herbasolide (286)  
(*D. herbacea*)



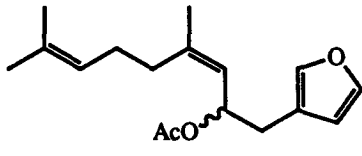
furodysin (287)  
(*D. herbacea*)



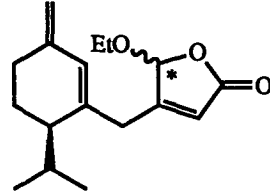
furodysin (288)  
(*D. herbacea*)



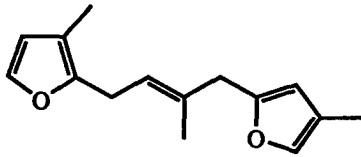
penlanfuran (289)  
(*D. fragilis*)



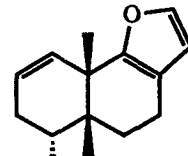
(290)  
(*D. fragilis*)



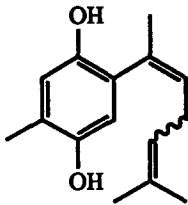
(291) and (292, epimer)  
(*D. fragilis*)



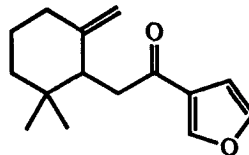
longifolin (293)  
(*Dysidea avara* and/or *Pleraplysilla spinifera*)



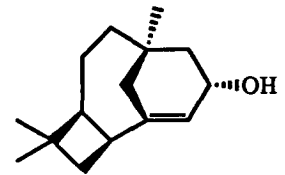
herbacin (294)  
(*Dysidea herbacea*)



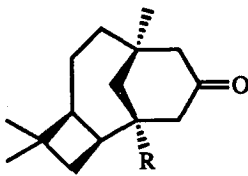
(295) and (296)  
(*Halichondria* sp.)



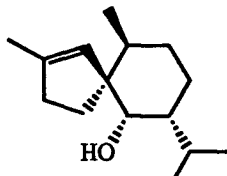
pallelescensone (297)  
(*Dictyodendrilla cavernosa*)



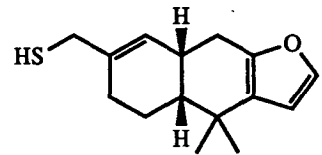
(298)  
(*Eurypon* sp.)



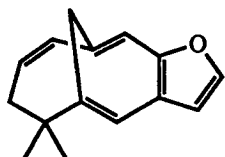
(299, R = OH) and (300, R = OMe)  
(*Eurypon* sp.)



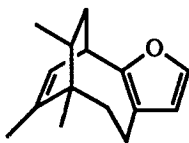
(301)  
(*Eurypon* sp.)



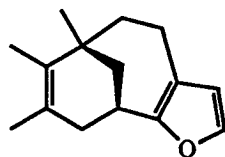
thiofurodysin (302)  
(*Dysidea avara*)



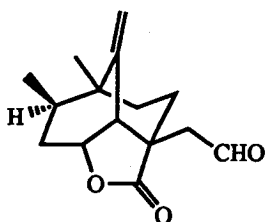
spiniferin-1 (303)  
(*Pleraplysilla spinifera*)



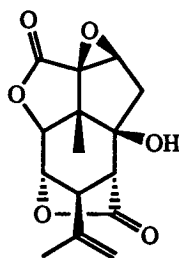
nakafuran-8 (304)  
(*Dysidea etheria*)



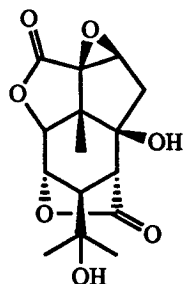
nakafuran-9 (305)  
(*D. etheria*)



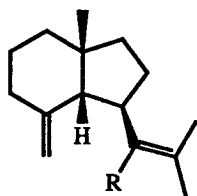
upial (306)  
(*D. fragilis*)



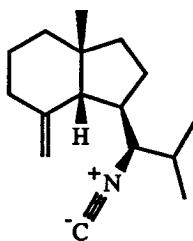
picrotoxinin (307)  
(*Spirastrella inconstans*)



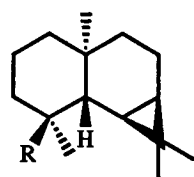
picrotin (308)  
(*S. inconstans*)



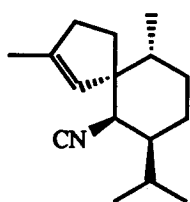
axisonitrile-4 (309) : R = -NC  
axisothiocyanate-4 (310) : R = -NCS  
axamide-4 (311) : R = -NHCHO  
(*Axinella cannabina*)



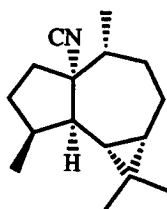
axisonitrile-1 (312)  
(*A. cannabina*)



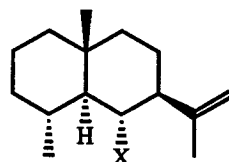
(313, R = -NC) and (314,  
R = -NCS) (*Axinella* sp.)



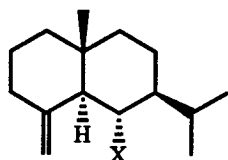
axisonitrile-3 (315)  
(*Acanthella acuta*)



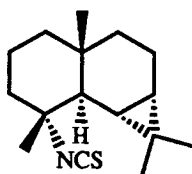
1-isocyanoaromadendrane  
(316) (*A. acuta*)



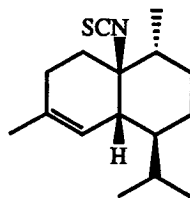
acanthellin-1 (317, X = -NC)  
(*Acanthella acuta* and *Axinella  
cannabina*), (318, X = -NCS) and  
(319, X = -NHCHO) (*A. cannabina*)



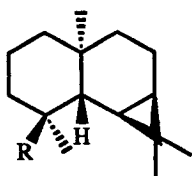
(320, R = -NC), (321, R = -NCS),  
and (322, R = -NHCHO)  
(*A. cannabina*)



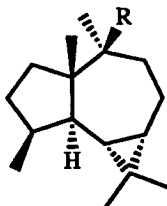
(323)  
(*Acanthella pulcherrima*)



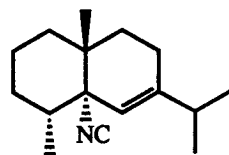
(324)  
(*A. pulcherrima*)



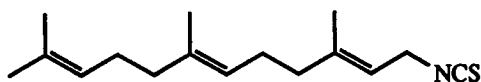
epipolasin A (325) : R = -NCS  
 epipolasininthiourea A (326) :  
 R = -NHC(S)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph  
 (*Epipolas kushimotoensis*)



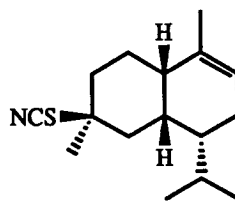
epipolasin B (327) : R = -NCS  
 epipolasininthiourea B (328) :  
 R = -NHC(S)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph  
 (*E. kushimotoensis*)



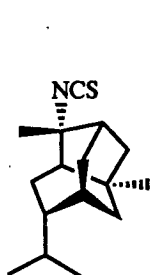
stylotelline (329)  
 (*Stylotella* sp.)



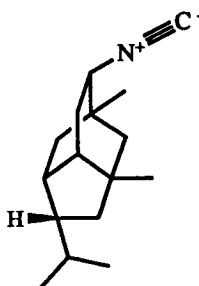
(330)  
 (*Pseudoaxinyssa pitys*)



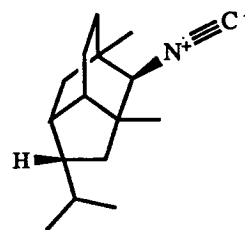
(331)  
 (*Trachyopsis aplysinoides*)



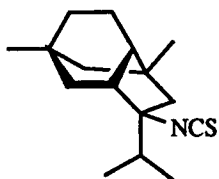
(332)  
 (*T. aplysinoides*)



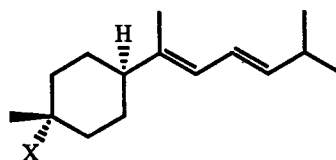
9-isocyanopupukeanane (333)  
 (*Hymeniacion* sp.)



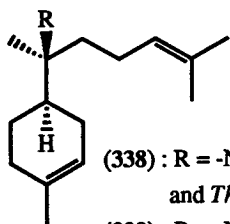
2-isocyanopupukeanane (334)  
 (*Hymeniacion* sp.)



isothiocyanopupukeanane (335)  
 (*Axinyssa* sp.)



theonellin isothiocyanate (336, R = -NCS)  
 and theonellin foramide (337, R = -NHCHO)  
 (*Theonella* cf. *swinhoi*)

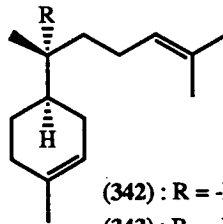


(338) : R = -NH<sub>2</sub> (*Halichondria* sp.  
 and *Theonella* sp.)

(339) : R = -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> Cl<sup>-</sup>

(340) : R = -NCS

(341) : R = -NHCONHC<sub>15</sub>H<sub>25</sub>  
 (*Halichondria* sp.)

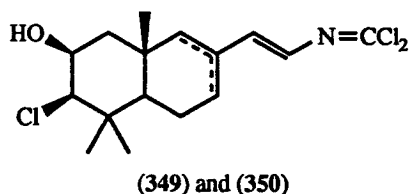
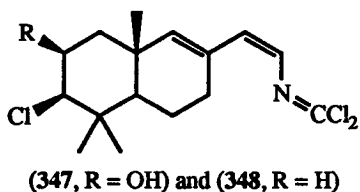
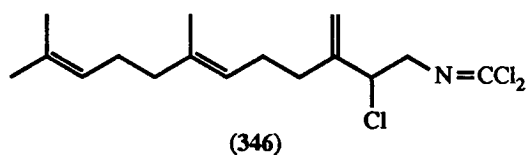
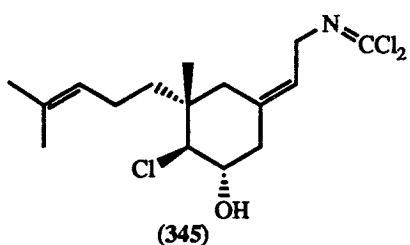


(342) : R = -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> Cl<sup>-</sup>

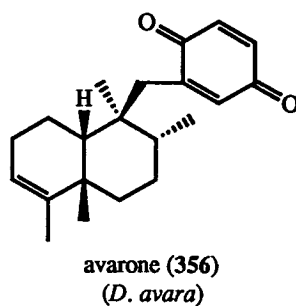
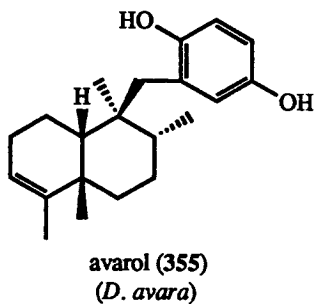
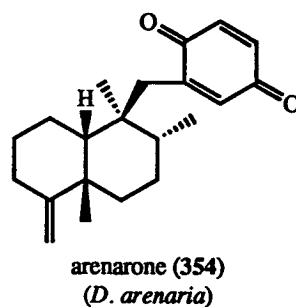
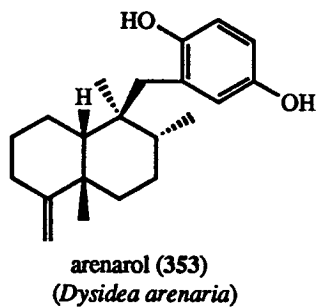
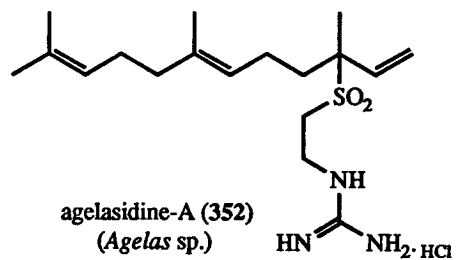
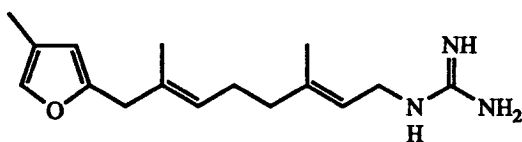
(343) : R = -NCO

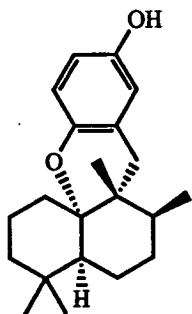
(344) : R = -NC

(*Ciocalypta* sp.)

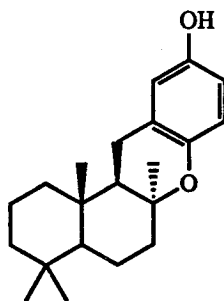


sesquiterpene carbonimide dichlorides from *Pseudoaxinysa pitys*

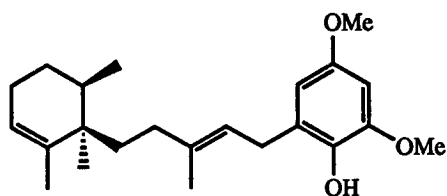




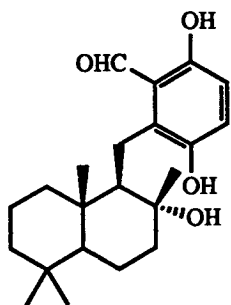
aureol (357)  
(*Smenospongia aurea*)



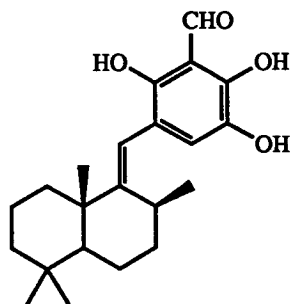
8-*epi*-chromazonarol (358)  
(*S. aurea*)



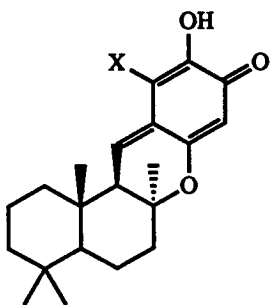
(359)  
(*Smenospongia echina*)



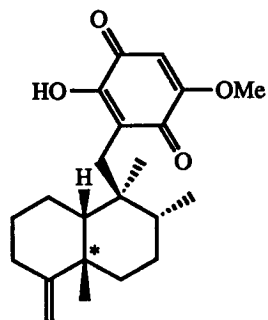
siphonodictyal-A (360)  
(*Siphonodictyon coralliphagum*)



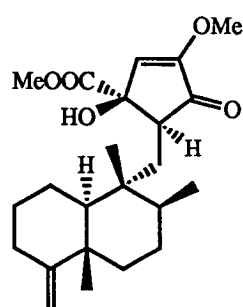
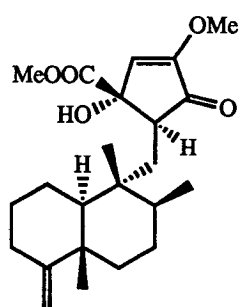
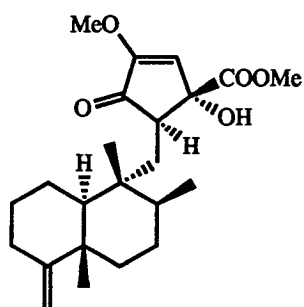
siphonodictyal-B (361)  
(*S. coralliphagum*)



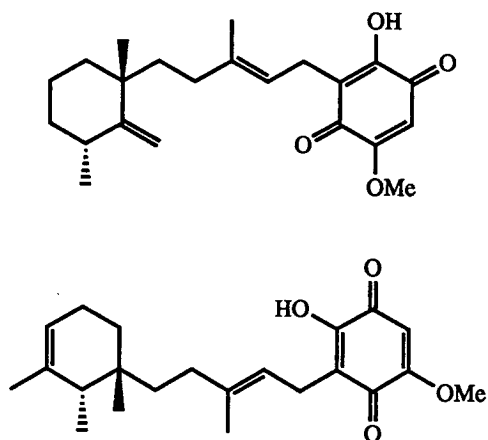
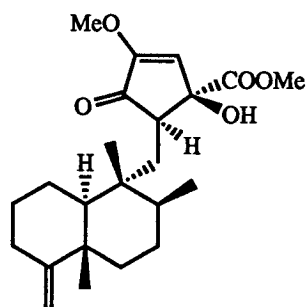
puupehenone (362, X = H) and  
halopuupehenones (363, X = Br  
and 364, X = Cl) (*Heteronema* sp.)



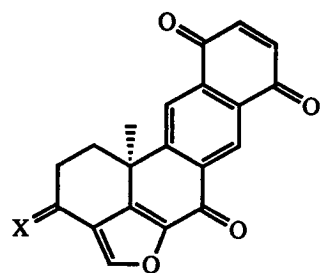
ilimaquinone (365) and 5-*epi*-  
ilimaquinone (366) (*Hippospongia*  
*metachromia* and *Fenestraspongia* sp.)



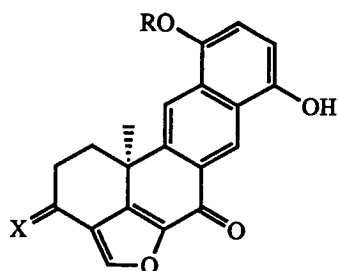
dactylospenenones A - D (367 - 370,  
from upper left clockwise)  
(*Dactylospongia* sp.)



metachromins A (371, upper left),  
B (372, upper right) and C (373, lower)  
(*Hippospongia metachromia*)

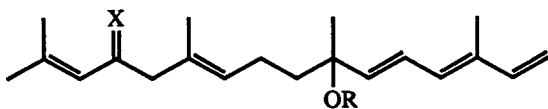


halenaquinone (374, X = O)  
(*Xestospongia exigua*)  
and xestoquinone (377, X = H<sub>2</sub>)  
(*X. sapra*)



halenaquinol (375, X = H) and  
halenaquinol sulphate (376,  
X = SO<sub>3</sub><sup>-</sup> Na<sup>+</sup>) (*X. sapra*)



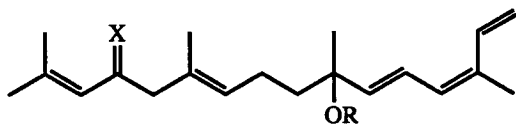


(378) : X = O, R = H

(379) : X = O, R = Et

(380) : X = H<sub>2</sub>, R = Et

(*Didiscus* sp.)

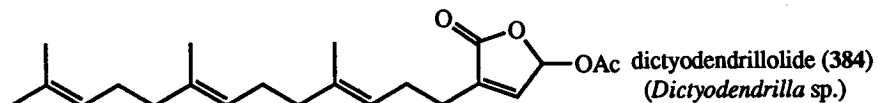


(381) : X = O, R = H

(382) : X = O, R = Et

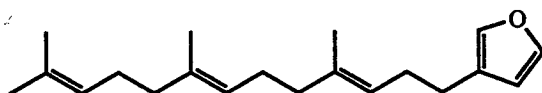
(383) : X = H<sub>2</sub>, R = Et

(*Didiscus* sp.)



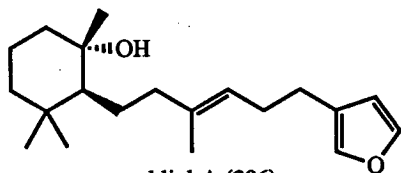
dictyodendrillolide (384)

(*Dictyodendrilla* sp.)



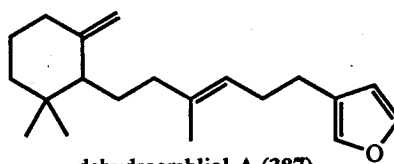
ambliofuran (385)

(*Dysidea amblia*)



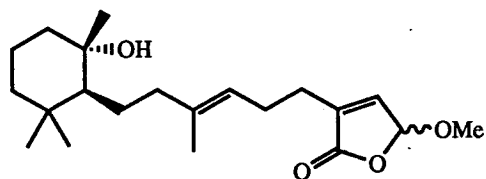
ambliol-A (386)

(*D. amblia*)



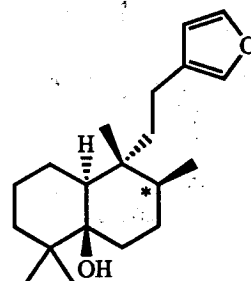
dehydroambliol-A (387)

(*D. amblia*)



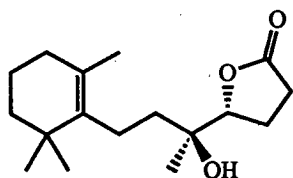
ambliolide (388)

(*D. amblia* and *Dendrilla* sp.)



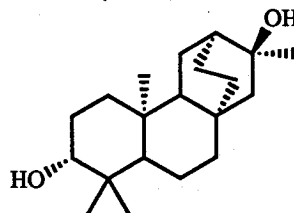
ambliol-B (389) and -C (390)

(*D. amblia*)



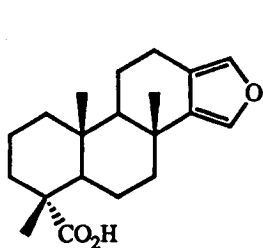
cavernosine (391)

(*Fasciospongia cavernosa*)

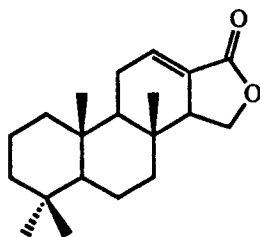


atisanediol (392)

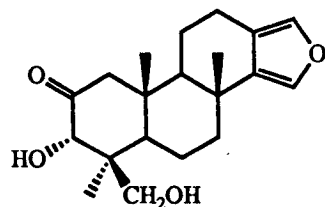
(*Tedania ignis*)



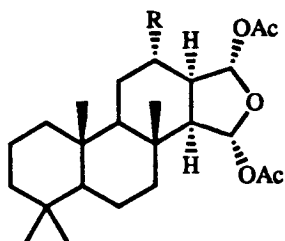
(393)  
(*S. officinalis*)



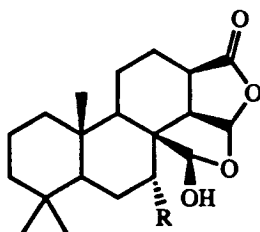
isoagatholactone (394)  
(*S. officinalis*)



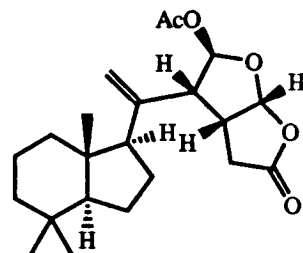
(395)  
(*Spongia* sp.)



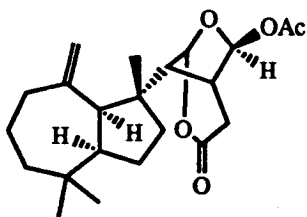
(396, R = H) (*S. officinalis*)  
and aplysillin (397, R = OAc)  
(*Aplysilla rosea*)



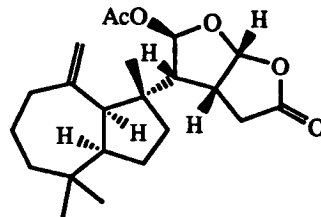
(398, R = OCOC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>),  
(399, R = OAc) and (400, R = OH)  
(*Igernella notabilis*)



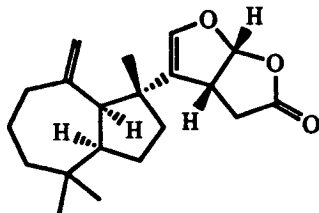
norrisolide (401)  
(*Dendrilla* sp.)



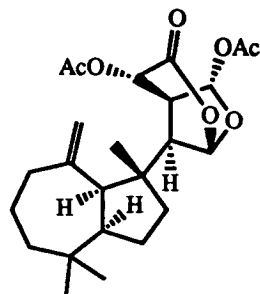
dendrillolide A (402)  
(*Dendrilla* sp.)



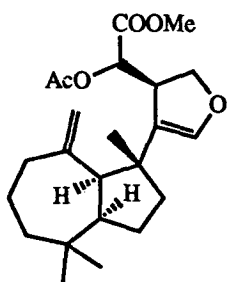
dendrillolide B (403)  
(*Dendrilla* sp.)



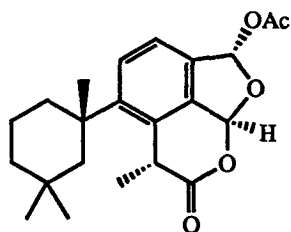
dendrillolide C (404)  
(*Dendrilla* sp.)



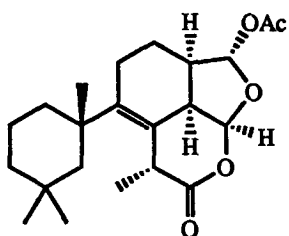
macfarlandin E (405)  
(*Dysidea* sp.)



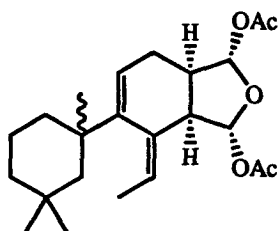
shahamin A (406)  
(*Dysidea* sp.)



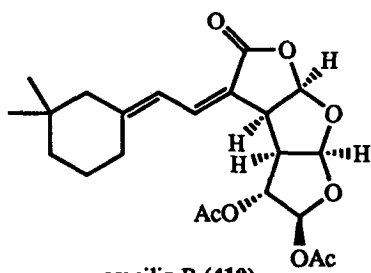
aplysulphurin (407)  
(*Aplysilla sulphurea* and *Darwinella* sp.)



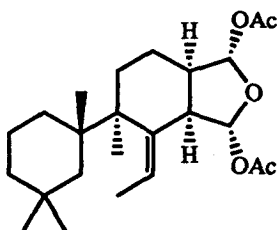
tetrahydroaplysulphurin - 1 (408)  
(*Darwinella* spp.)



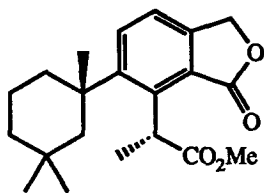
gracilin A (409)  
(*Sponginella gracilis*)



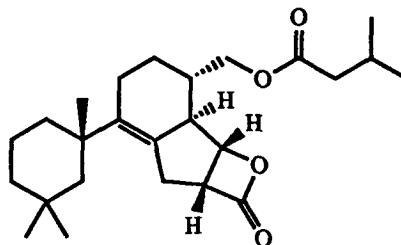
gracilin B (410)  
(*S. gracilis*)



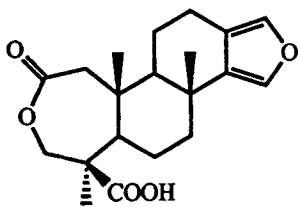
9,11-dihydrogracilin A (411)  
(*Dendrilla membranosa*)



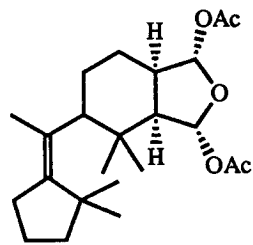
membranolide (412)  
(*D. membranosa*)



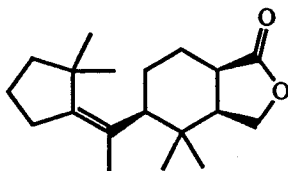
spongiolactone (413)  
(*Sponginella gracilis*)



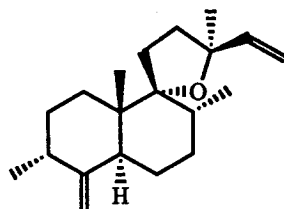
spongialactone A (414)  
(*Spongia arabica*)



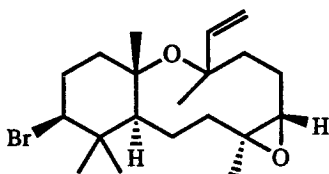
(415)  
(*Spongionella gracilis*)



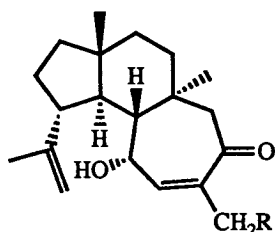
glaciolide (416)  
(*Aplysilla gracilis*)



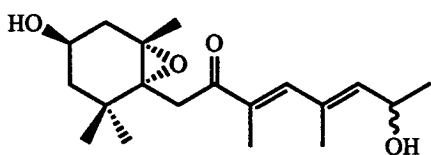
rotalin A (417)  
(*Mycale rotalis*)



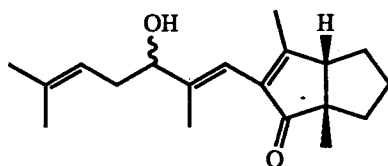
rotalin B (418)  
(*Mycale rotalis*)



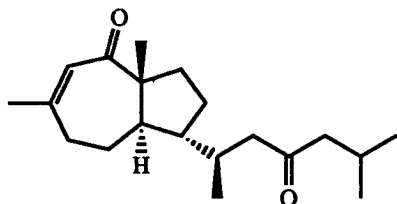
(419, R = H), (420, R = OH)  
and (421, R = OAc) (*Higginsia* sp.)



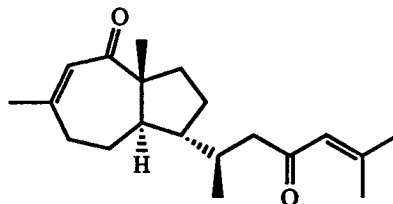
xestodiol (422)  
(*Xestospongia vanilla*)



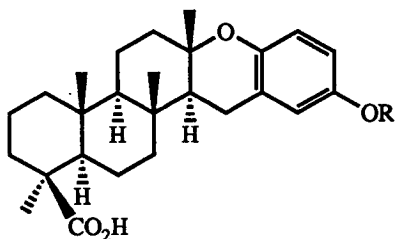
xestenone (423)  
(*X. vanilla*)



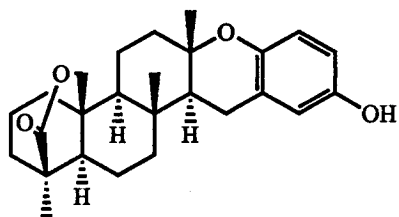
reishwigin A (424)  
(*Epipolasis reishwigi*)



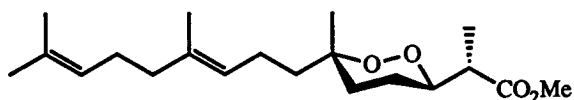
reishwigin B (425)  
(*Epipolasis reishwigi*)



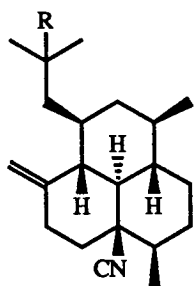
strongylophorine-1 (426, R = Me)  
and strongylophorine-3 (428, R = H)  
(*Strongylophora durissima*)



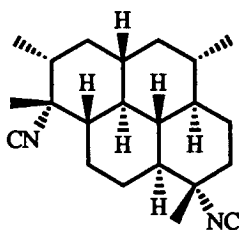
strongylophorine-2 (427)  
(*S. durissima*)



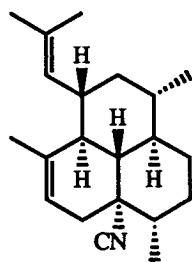
(429)  
(*Latrunculia* sp.)



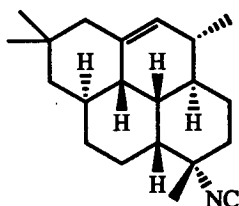
(430, R = -NC)  
and (431, R = -NHCHO)  
(*Hymeniacidon amphilecta*)



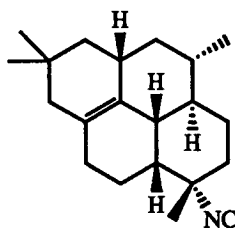
(432)  
(*Amphimedon = Adocia* sp.)



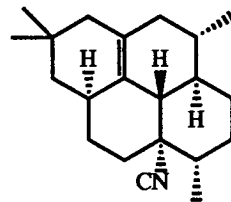
(433)  
(*Halichondria* sp.)



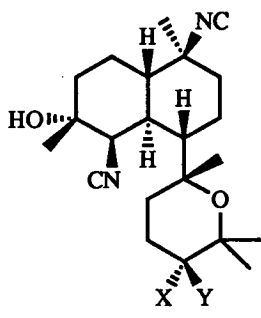
(434)  
(*Halichondria* sp.)



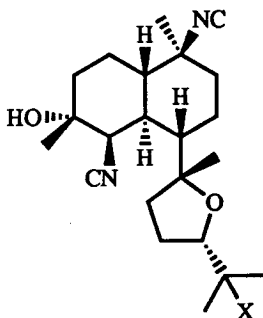
(435)  
(*Halichondria* sp.)



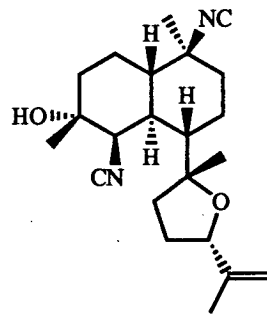
(436) (*Halichondria* sp.  
and *Amphimedon* sp.)



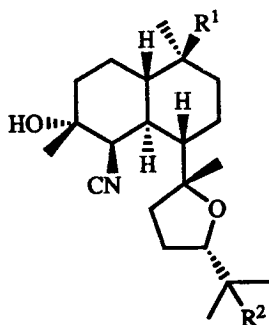
kalihinols A (437, X = Cl, Y = H)  
and E (440, X = H, Y = Cl)  
(*Acanthella* sp.)



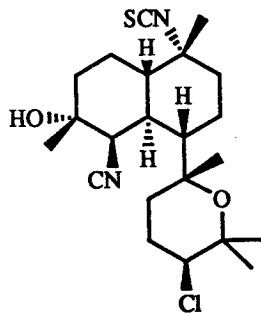
kalihinols B (438, X = Cl)  
and F (441, X = NC)  
(*Acanthella* sp.)



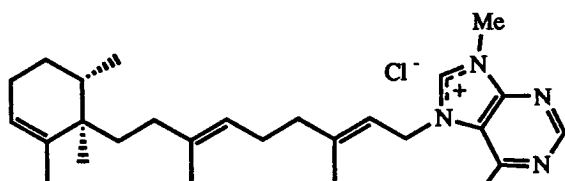
kalihinol C (439)  
(*Acanthella* sp.)



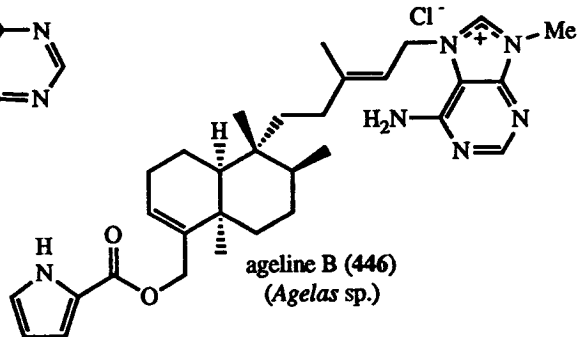
kalihinols G (442,  $R^1 = \text{NC}$ ,  $R^2 = \text{NCS}$ )  
and H (443,  $R^1 = \text{NCS}$ ,  $R^2 = \text{NC}$ )  
(*Acanthella* sp.)



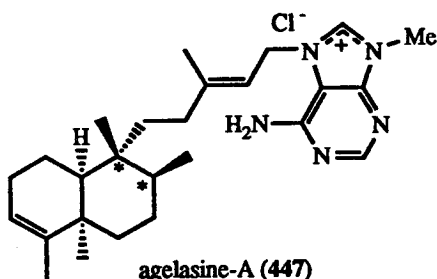
kalihinol X (444)  
(*Acanthella* sp.)



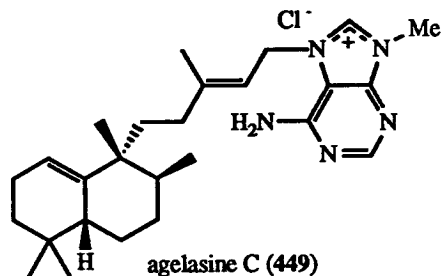
ageline A (445)  
(*Agelas* sp.)



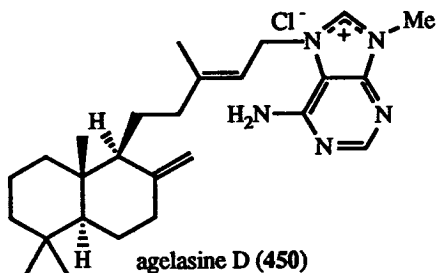
ageline B (446)  
(*Agelas* sp.)



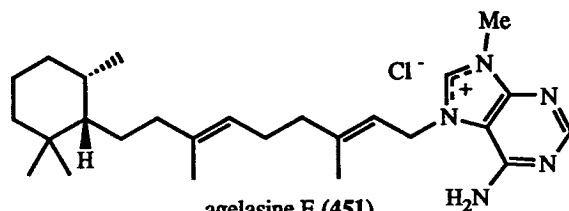
agelasine-A (447)  
and agelasine-B (448, bisepimer)  
(*A. nakamurai*)



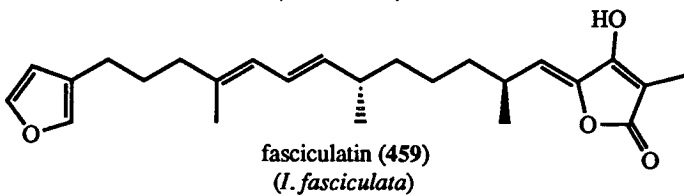
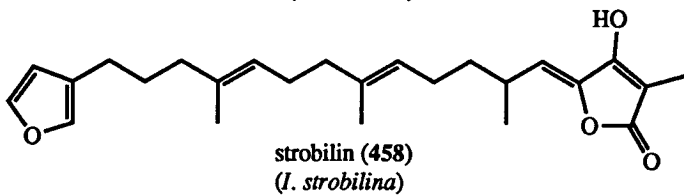
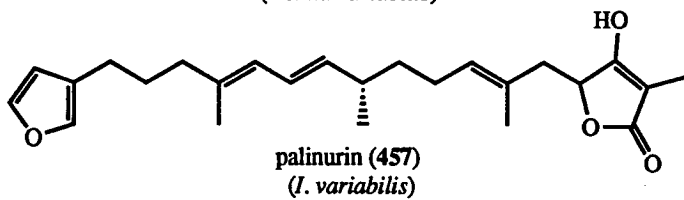
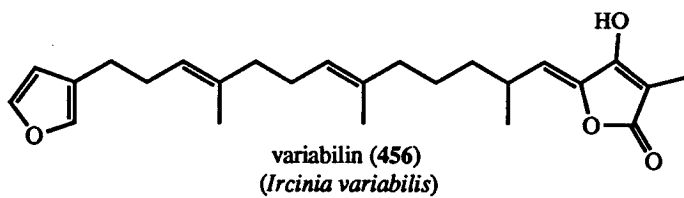
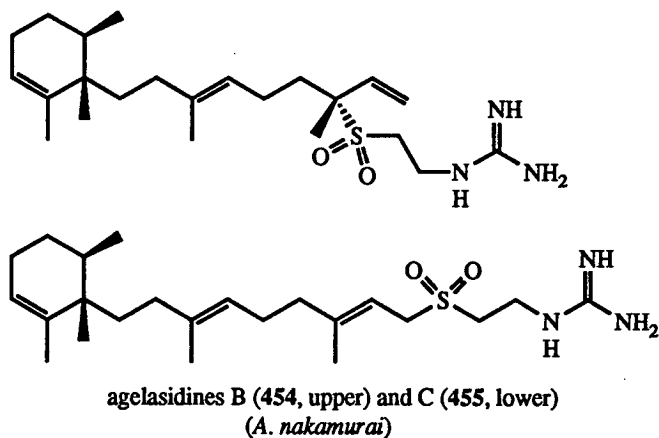
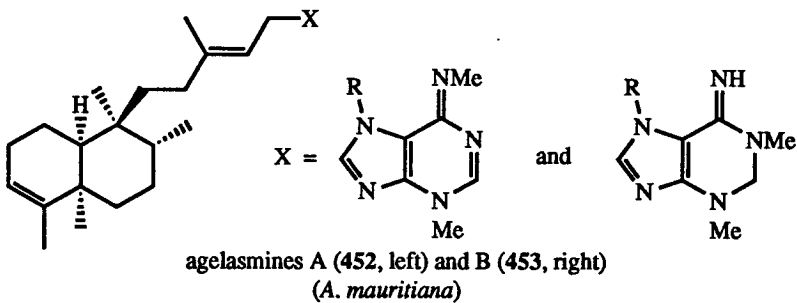
agelasine C (449)  
(*A. nakamurai*)

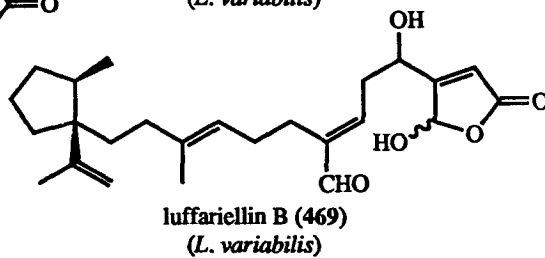
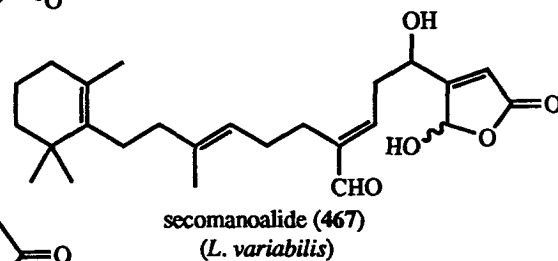
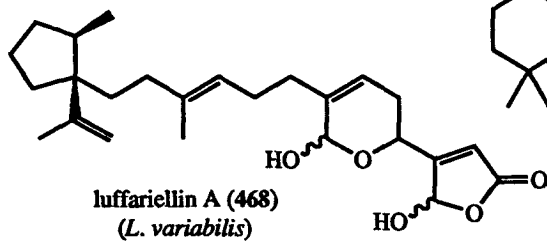
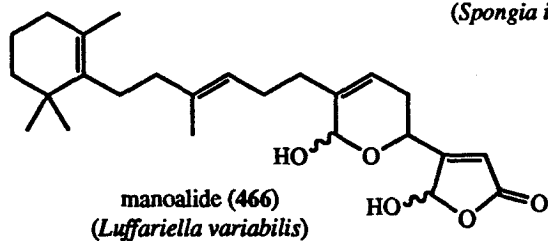
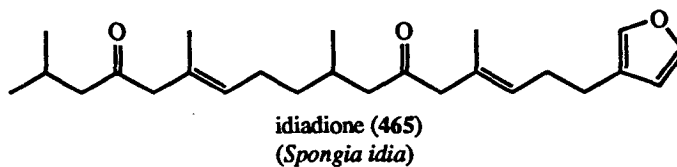
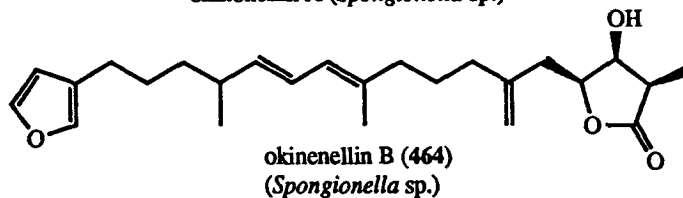
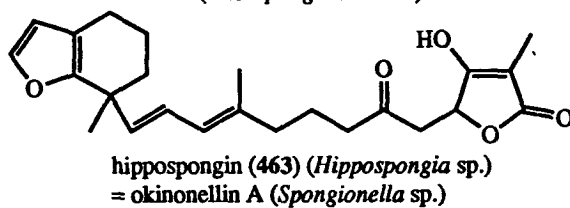
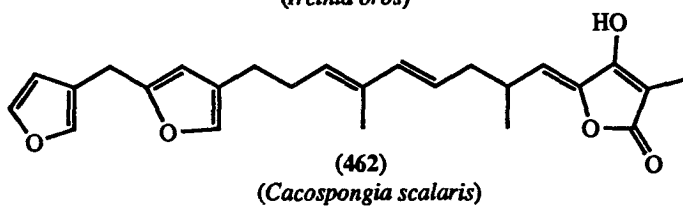
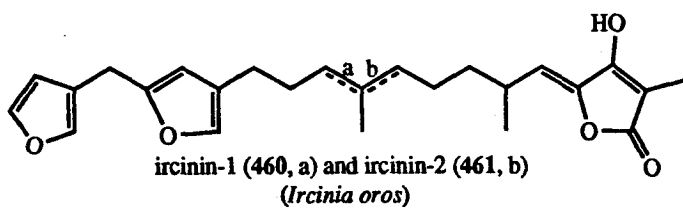


agelasine D (450)  
(*A. nakamurai*)

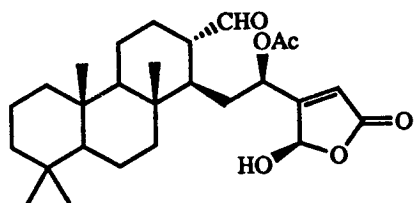


agelasine E (451)  
(*A. nakamurai*)

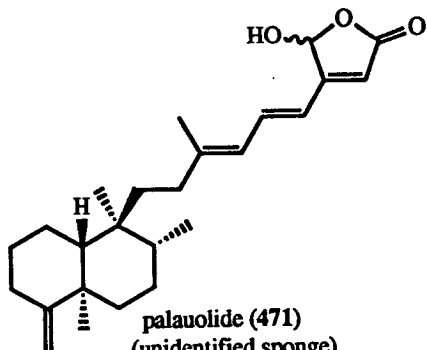




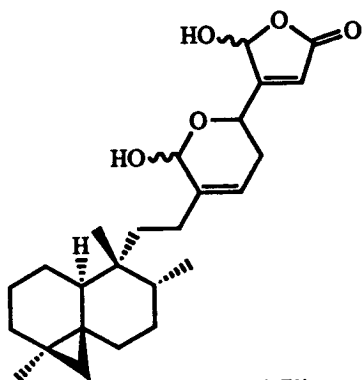




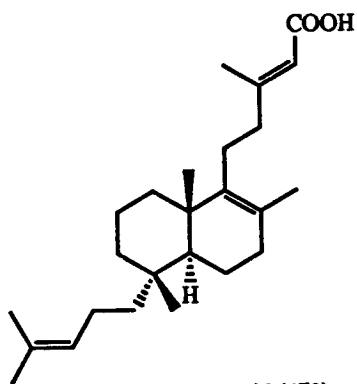
**luffolide (470)**  
(*Luffariella* sp.)



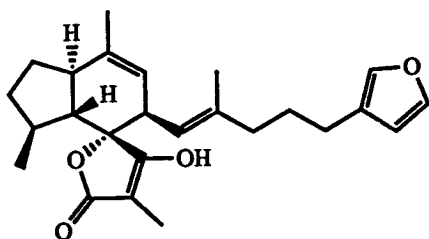
**palauolide (471)**  
(unidentified sponge)



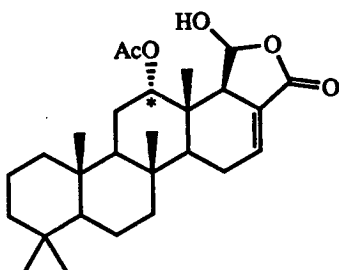
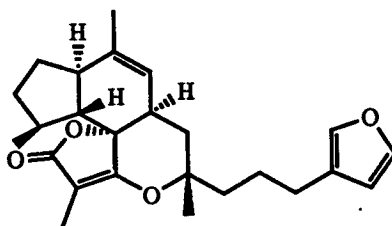
**cacospongionolide (472)**  
(*Cacospongia mollior*)



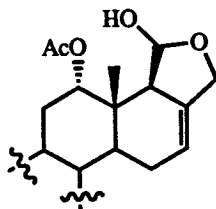
**dysideapalaunic acid (473)**  
(*Dysidea* sp.)



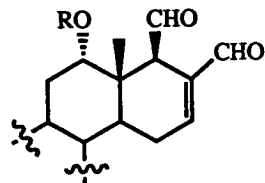
**ircinianin (474, left) and wistarin (475, right)**  
(*Ircinia wistari*)



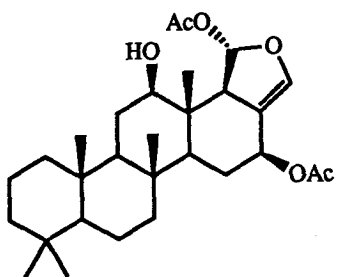
**scalarin (476)**  
(*Cacospongia scalaris*)  
and 12-*epi*-scalarin (480)  
(*Spongia nitens*)



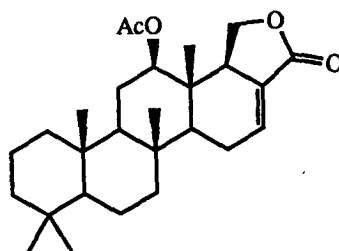
**deoxyscalarin (477)**  
(*Spongia officinalis*)



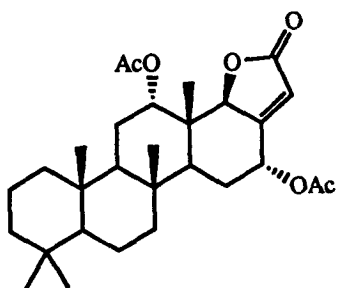
**scalaradial (478, R = Ac) and  
desacetylscalaradial (479, R = H)**  
(*C. scalaris* and *C. mollior*)



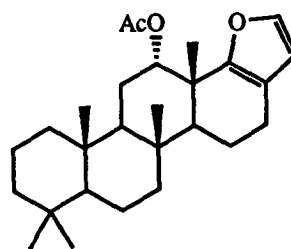
heteronemin (481)  
(*C. scalaris* and *S. nitens* and *S. idia*)



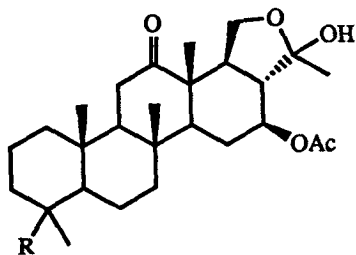
12-*epi*-deoxoscalarin (482)  
(*S. nitens* and *S. idia*)



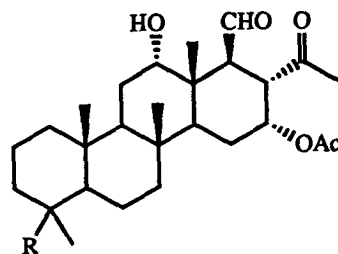
scalarolbutenolide (483)  
(*S. nitens*)



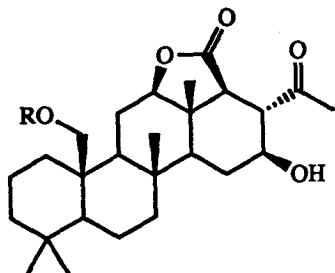
furoscalarol (484)  
(*C. mollior*)



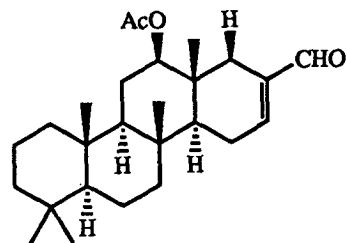
scaldarysin-A (485, R = Me)  
and scaldarysin-B (486, R = Et)  
(*Dysidea herbacea*)



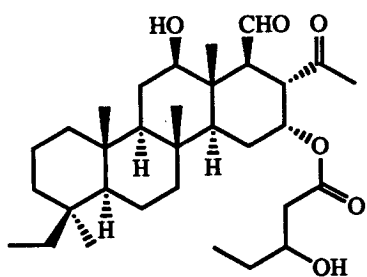
scalarherbacin-A (487, R = Me)  
and scalarherbacin-B (488, R = Et)  
(*D. herbacea*)



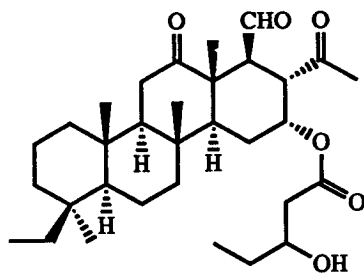
(489, R = H) and (490, R = Ac)  
(*Lendenfeldia* sp.)



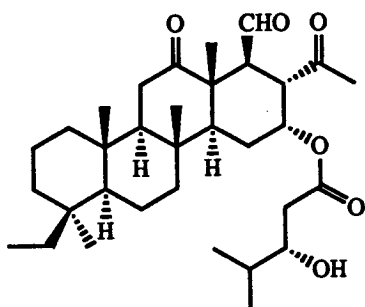
hyrtial (491)  
(*Hyrtios erecta*)



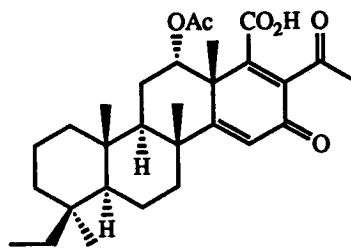
foliasponginiol (492)  
(*Phyllospongia foliascens*)



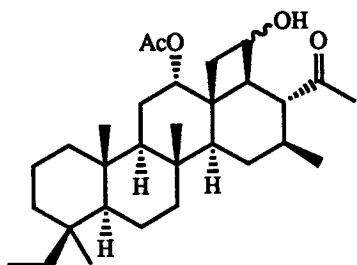
dehydrofoliasponginiol (493)  
(*P. foliascens*)



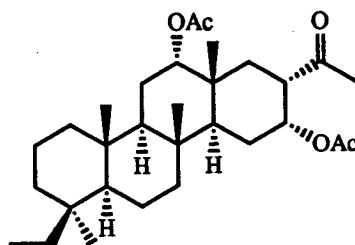
phyllofoliasponginiol (494)  
(*P. foliascens*)



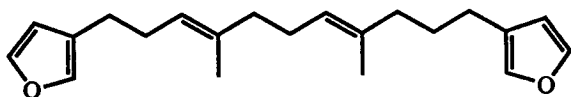
(495)  
(*Cateriospongia foliascens*)



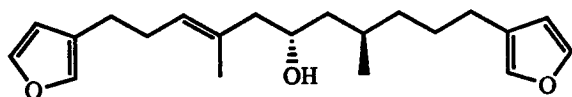
(496)  
(*C. foliascens*)



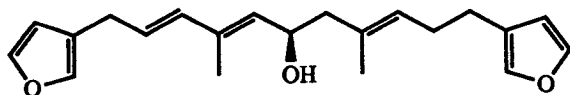
(497)  
(*C. foliascens*)



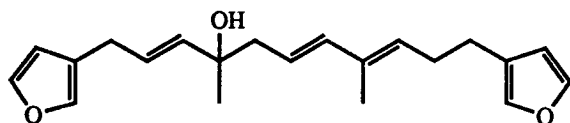
anhydrofurosponginiol-1 (498)  
(*Hippospongia communis*  
and *Lendenfeldia* sp.)



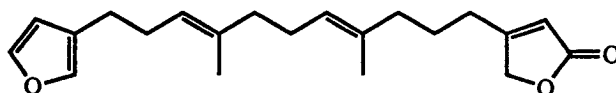
furosponginiol-1 (499)  
(*H. communis*)



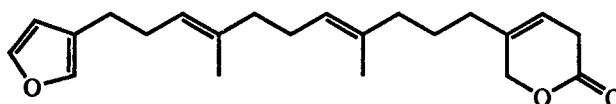
tetrahydrofurosponginiol-1 (500)  
(*Leiosella* sp.)



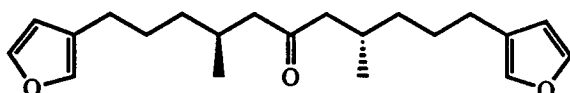
(501)  
(*Spongia* sp.)



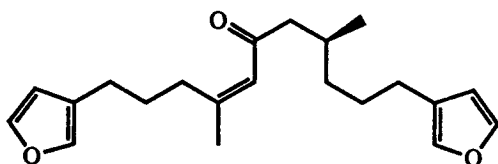
furospongolide (502)  
(*Dysidea herbacea*  
and *Lendenfeldia* sp.)



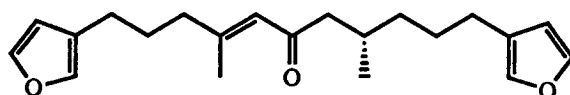
furodendin (503)  
(*Cateriospongia* sp.)



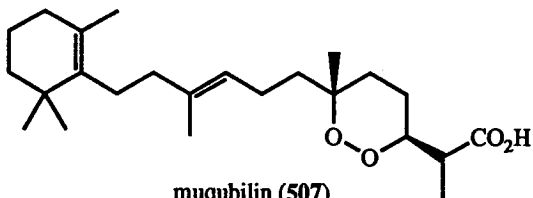
cacospongione A (504)  
(*Cacospongia scalaris*)



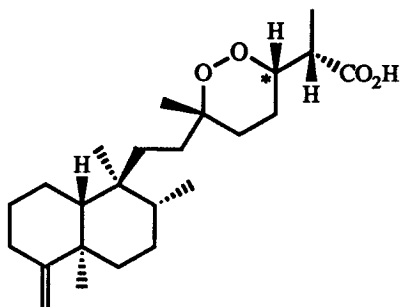
cacospongienone A (505)  
(*C. scalaris*)



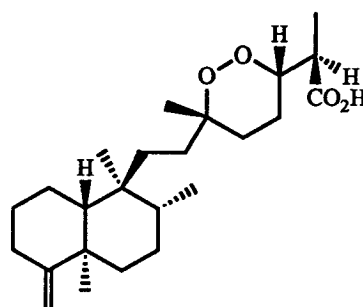
cacospongienone B (506)  
(*C. scalaris*)



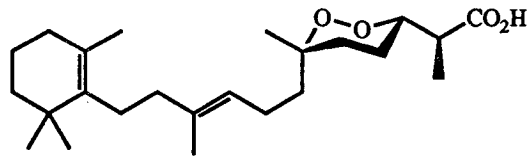
muqubilin (507)  
(*Prianos* sp.)



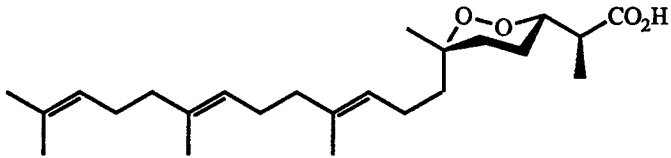
sigmosceptrellin A (509) and  
sigmosceptrellin B (510, epimer)  
(*Sigmosceptrella laevis*)



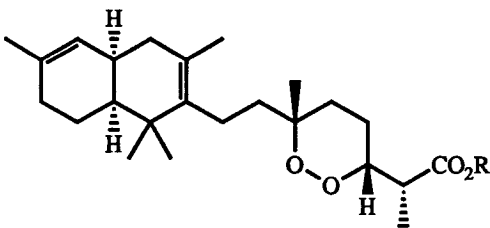
sigmosceptrellin C (511)  
(*S. laevis*)



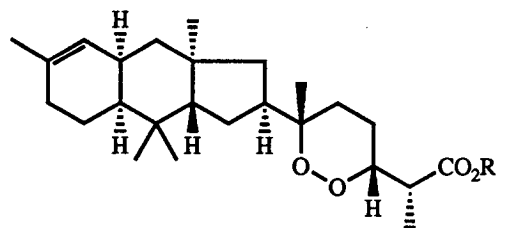
(511)  
(*Latrunculia* sp.)



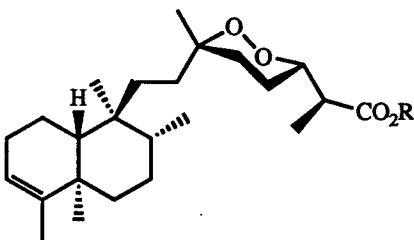
(512)  
(*Latrunculia* sp.)



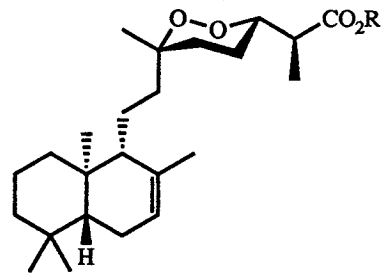
trunculin A (513, R = H)  
and methyl ester (515, R = Me)  
(*Latrunculia brevis*)



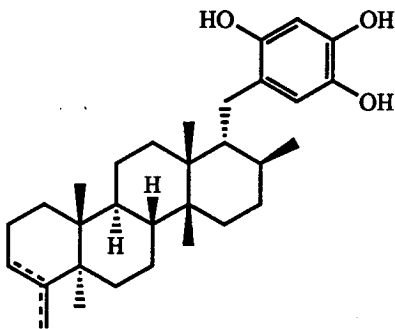
trunculin B (514, R = H)  
and methyl ester (516, R = Me)  
(*L. brevis*)



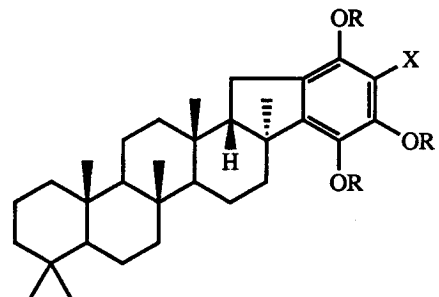
(517, R = H) and (519, R = Me)  
(*Mycale ancorina*)



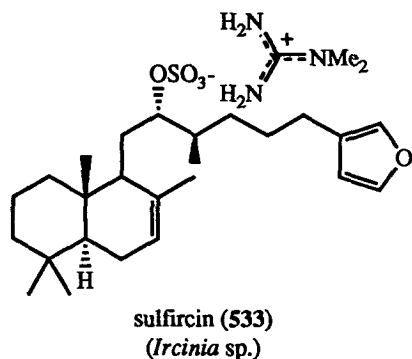
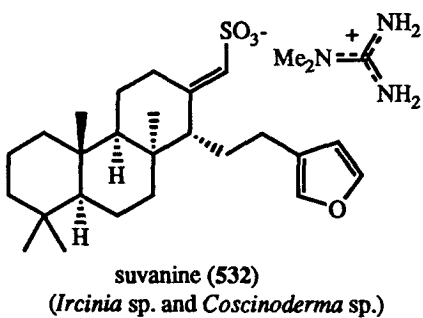
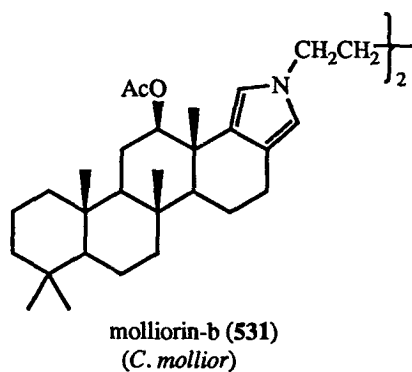
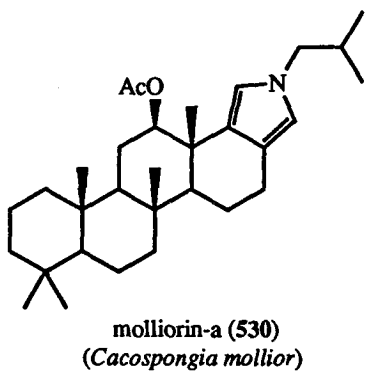
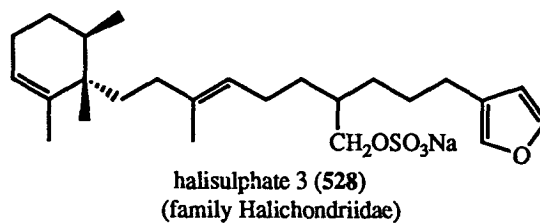
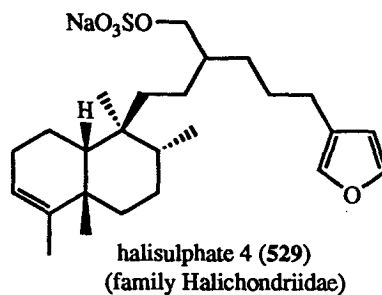
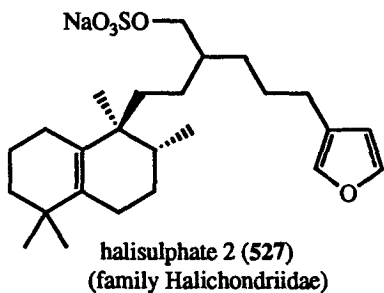
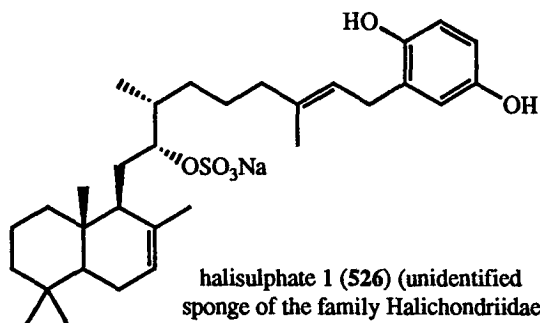
(518, R = H) and (520, R = Me)  
(*M. ancorina*)

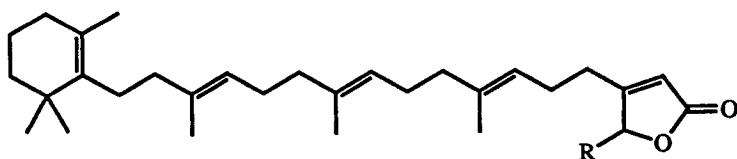


toxistylides A (521, endo) and B (522, exo)  
(*Microciona toxistyla*)

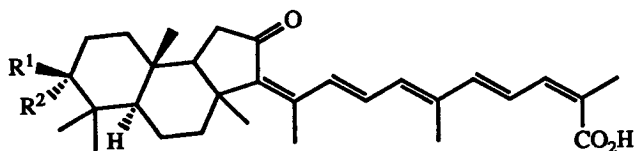


6'-chlorodisidein triacetate (524, R = Ac, X = Cl),  
6'-bromodisidein triacetate (525, R = Ac, X = Br),  
and disidein (523, R = X = H) (*Dysidea pallescens*)

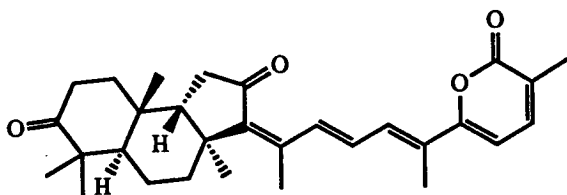




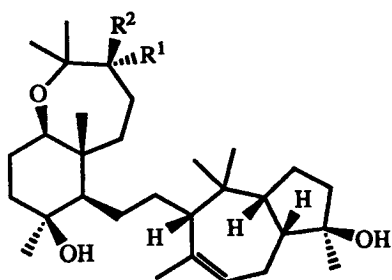
mokupalide (534, R = H), hydroxymokupalide (535, R = OH)  
and acetoxymokupalide (536, R = OAc) (*Megalopastas* sp.)



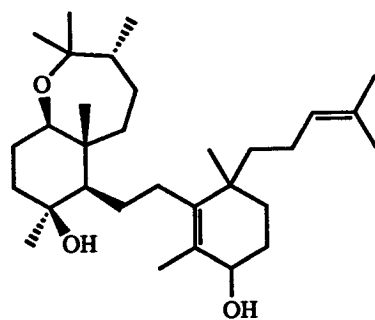
(537, R<sup>1</sup>R<sup>2</sup> = O) and (538, R<sup>1</sup> = OAc, R<sup>2</sup> = H)  
(*Jaspis stellifera*)



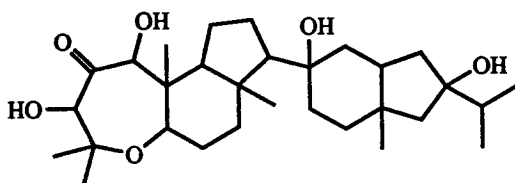
(539)  
(*J. stellifera* and *Stelletta* sp.)



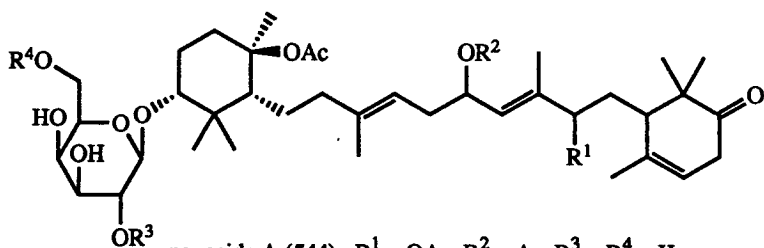
sipholenol-A (540, R<sup>1</sup>R<sup>2</sup> = O) and  
siphonenone-A (541, R<sup>1</sup> = OH, R<sup>2</sup> = H)  
(*Siphonochalina siphonella*)



siphonellinol (542)  
(*S. siphonella*)



neviotine-A (543)  
(*S. siphonella*)



pouoside A (544) :  $R^1 = \text{OAc}$ ,  $R^2 = \text{Ac}$ ,  $R^3 = R^4 = \text{H}$

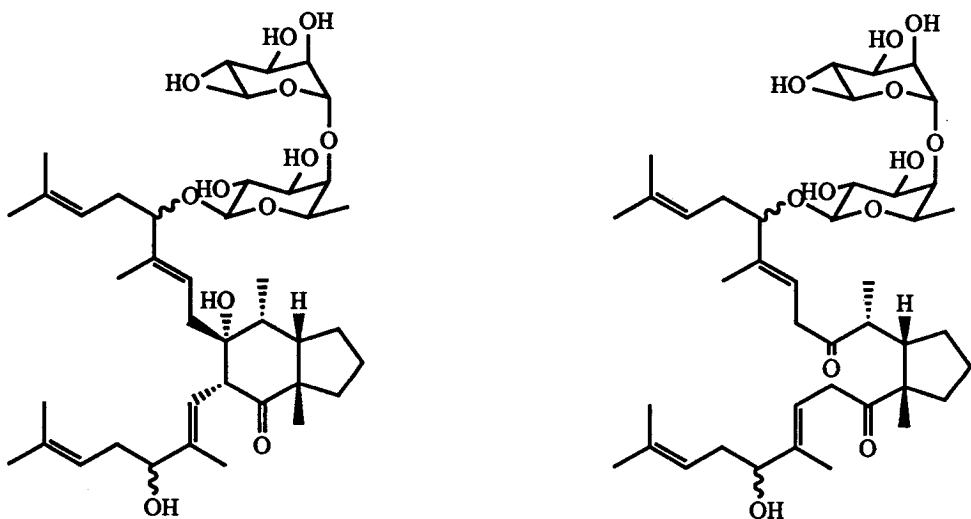
B (545) :  $R^1 = \text{OAc}$ ,  $R^2 = R^3 = R^4 = \text{H}$

C (546) :  $R^1 = R^3 = R^4 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{Ac}$

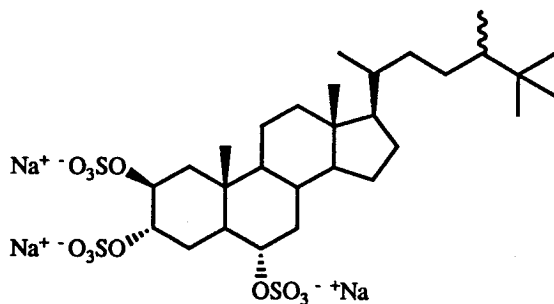
D (547) :  $R^1 = \text{OAc}$ ,  $R^2 = R^3 = \text{Ac}$ ,  $R^4 = \text{H}$

E (548) :  $R^1 = \text{OAc}$ ,  $R^2 = R^4 = \text{Ac}$ ,  $R^3 = \text{H}$

(*Asteropus* sp.)

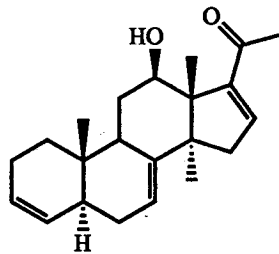
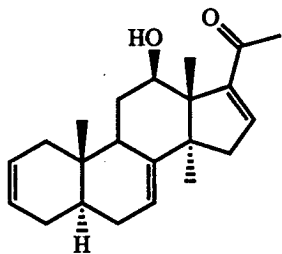
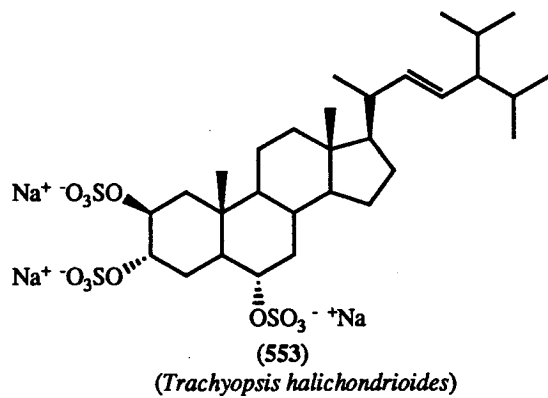
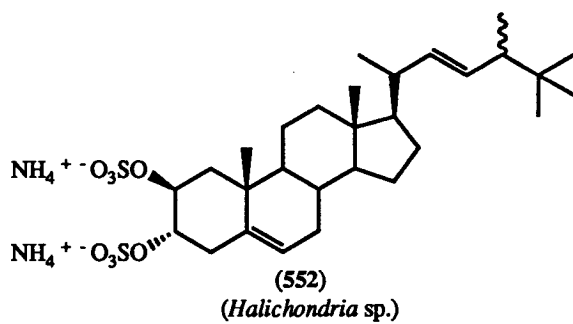


xestovanin A (549, left) and secoxestovanin A (550, right)  
(*Xestospongia vanilla*)

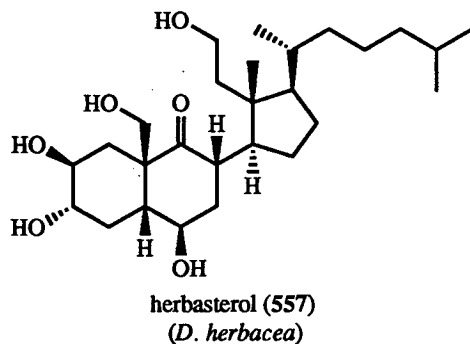
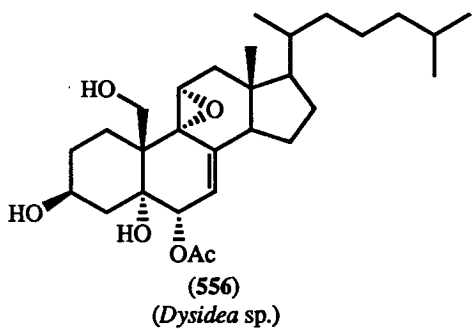


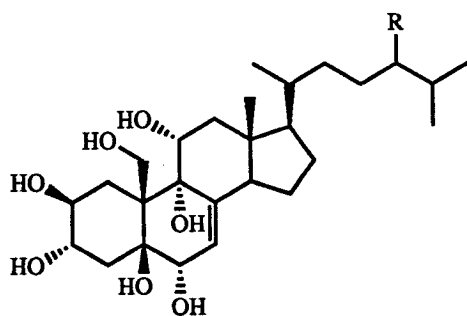
halistanol sulphate (551)  
(*Halichondria* cf. *moorei*)



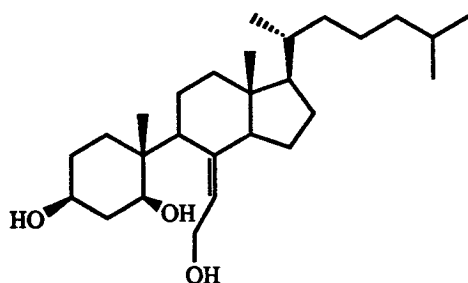


agnatasterones A (554, left) and B (555, right)  
(*Axinella agnata*)

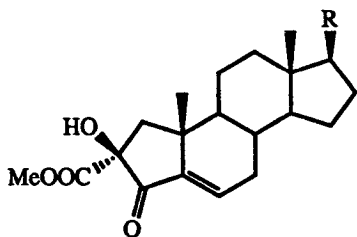




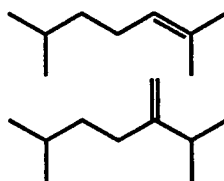
(558 - 560, R = H, Me and Et)  
(*Dysidea etheria*)



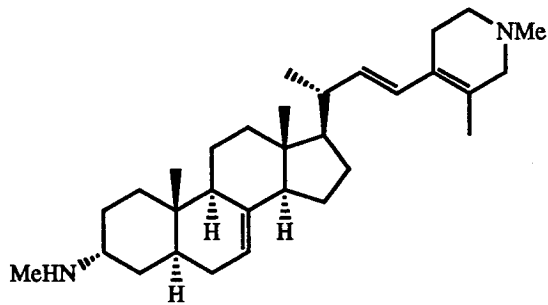
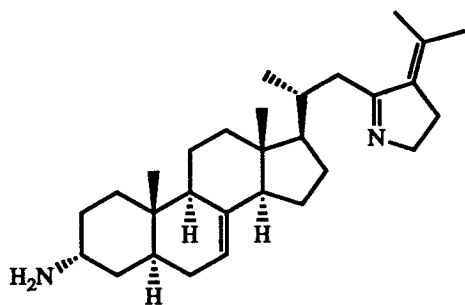
hiposterol (561)  
(*Hippospongia communis*)



R =



anthosterones A (562, upper) and B (563, lower)  
(*Anthracuata granceae*)



plakinamines A (564, left) and B (565, right)  
(*Plakina* sp.)

### 3.3.4. Bases와 polybrominated anisoles

해면으로부터 특이한 형태의 purine/pyrimidine계의 bases와 이들이 sugars에 결합된 nucleosides가 소수 추출되었다. 이들은 대부분 강력한 생리활성도를 가져 신의 약품으로의 개발 가능성이 매우 높다. *Echinodictyum*속으로부터 약리활성을 갖는 4-amino-5-bromo-pyrrolo[2,3-d]pyrimidine(566)이 추출되었다. 이 pyrrolopyrimidine은 기관지 확장(bronchodilator)에 이용될 수 있는 가능성을 가지고 있는 물질이며 CNS와 심장혈관 계통에도 활성도를 보인다.

*Latrunculia brevis*로부터 새로운 purine 유도체인 1,3,7-trimethylguanine(567)이 얻어 졌다. 이 물질의 구조는 분광 데이터, 특히 질량분석 데이터에 의하여 결정되었다. 영국해협에서 채집한 *Hymeniacidon sanguinea*로부터 2개의 특이한 purine 유도체들(568)-(569)이 분리되었다. 1,9-Dimethyl-6-imino-8-oxopurine(568)은 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었으며 1-methyl-6-iminopurine(569)은 이전에 spongopurine이란 이름으로 알려진 물질이다.

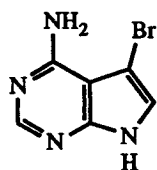
*Dasychalina cyathina*로부터 얻어진 adenosine(570)과 2'-deoxyadenosine(571)은 심장혈관 계통에 활성도를 가진 물질들이다. *Tedania digitata*의 대사물질인 1-methylisoguanosine(572)은 근육이완, 소염 및 알레르기에 강력한 효과를 갖는다. 이 물질은 해면을 섭취하는 dorid nudibranch인 *Anisodoris nobilis*에서도 발견되었다. 일본에서 채집한 *Nycale*속으로부터 두 개의 특이한 nucleoside들인 mycalasines A(573)와 B(574)가 얻어 졌다. 이들은 불가사리 수정란의 세포분열을 억제한다. 한대성 해면인 *Geodia baretii*로부터 3-methylcytidine(575), 3-methyl-2'-deoxycytidine(576) 및 3-methyl-2'-deoxyuridine(577)가 얻어 졌으며 이 물질들은 guinea-pig 회장을 강하게 수축시키는 작용을 한다.

적도에서 발견되는 해면들중에 *Dysidea herbacea*는 여러 종류의 서로 다른 부류에 속하는 대사물질들을 많이 포함하고 있다. 이것은 이 종류의 해면이 광합성을 하는 많은 미생물들을 가지고 있는 것으로 밝혀 졌기 때문에 이 해면에서 발견되는 대사물

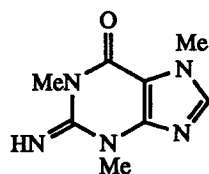
질들중에 아마 상당 부분은 이 착생식물(epiphyte)들에 의해서 생성되는 것으로 여겨진다. 여러 곳에서 채집한 *Dysidea herbacea*의 시료들은 terpenes와 여러 개의 염소원자들을 포함하고 있는 아미노산으로부터 유래된 대사물질들과 polybrominated diphenyl ethers를 가지고 있다. 이들중 다른 천연물들은 해당 물질의 항목에서 언급하였으나 polybrominated anisoles은 생합성적 주체 뿐만 아니라 생합성의 경로도 확실하지 않으므로 편의상 이 항목에서 간단히 언급한다.

Fiji에서 채집한 *D. herbacea*의 시료는 2-(3,5-dibromo-2-methoxy-phenoxy)-3,5-dibromoanisole(578)을 포함하고 있다. 이 물질의 구조는  $^{13}\text{C}$  spin-lattice relaxation 데이터와  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  짝지음 상수(coupling constant)에 의해서 결정되었다. 이 물질과 함께 pentabromodi-phenol(579) 및 hexabromodi-phenol(580)이 Palau에서 채집한 *Carteriospongia*(=*Phyllospongia*) *foliascens*의 시료에서도 발견되었다. 이 물질들의 구조는  $^1\text{H}$  NMR 데이터와 함께 알려진 화합물들과의 상호변환에 의해서 확인되었다.

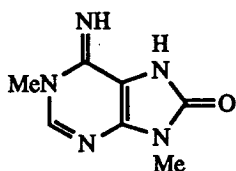
Palau에서 채집한 *D. herbacea*의 시료에서 한개의 tetrabromophenol(581)과 두개의 pentabromophenol, (582)와 (583)가 얻어졌다. 같은 지역에서 채집한 *D. chlorea*의 시료에서 *D. herbacea*의 대사물질과 유사한 tetrabromophenol(584)가 얻어졌다. 다중 브롬화된 phenol들은 모두 시험관에서 항미생물 작용을 보인다.



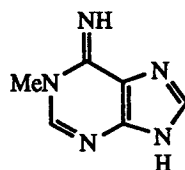
(566)  
(*Echinodictyum* sp.)



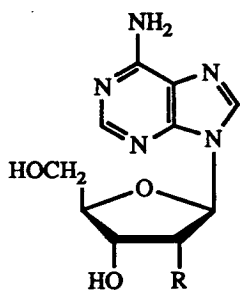
(567)  
(*Latrunculia brevis*)



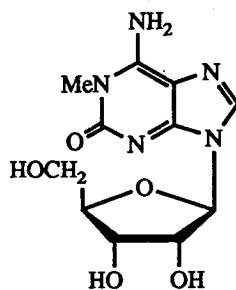
(568)  
(*Hymeniacidon sanguinea*)



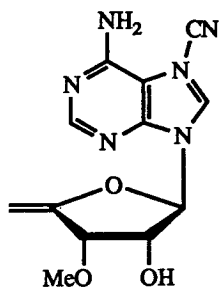
(569)  
(*H. sanguinea*)



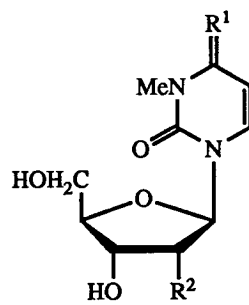
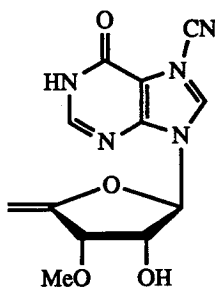
adenosine (570, R = OH)  
and 2'-deoxyadenosine (571, R = H)  
(*Dasychalina cyathina*)



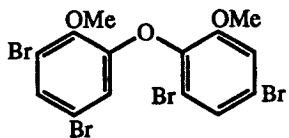
1-methylisoguanidine (572)  
(*Tedania digitata*)



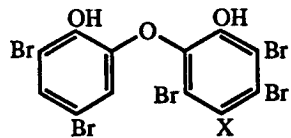
mycalasines A (573, left) and B (574, right)  
(*Mycale* sp.)



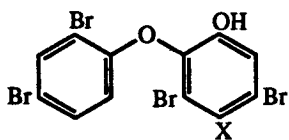
(575) : R<sup>1</sup> = NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, R<sup>2</sup> = OH  
(576) : R<sup>1</sup> = NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, R<sup>2</sup> = H  
(577) : R<sup>1</sup> = O, R<sup>2</sup> = H  
(*Geodia baretii*)



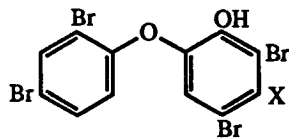
(578) (*Dysidea herbacea*  
and *Cateriospongia foliascens*)



(579, X = H) and (580, X = Br)  
(*C. foliascens*)



(581, X = H) and (582, X = Br)  
(*D. herbacea*)



(583, X = Br) (*D. herbacea*)  
and (584, X = H) (*D. chlorea*)

## 제 4 장. 강장동물의 대사물질

### 4.1. 연구의 배경

강장동물(coelenterates)은 분류학상으로 Ctenophora와 Cnidaria의 두 문(phyla)로 나누어 진다. 이들중 천연물 화학적인 관심이 집중된 생물은 Cnidaria(자포동물)이다. 이들은 현재 지구상에 약 9000여 종이 생존하는 것으로 추정되어 연체동물, 해면동물과 함께 해양 무척추 동물중 그 종의 수가 가장 많은 생물군으로 알려져 있다. Cnidaria는 전 세계의 저위도 지역에 주로 서식하며 심해보다는 천해에서 빈번히 발견된다. 특히 Caribbean Sea나 호주의 Great Barrier Reef의 많은 지역에서는 저서군체 동물중 최대의 출현빈도를 나타내기도 한다.

Cnidaria중 Anthozoa 아문(subphylum)에 속하는 부착생물은 해양 천연물 연구의 초기부터 대단히 큰 관심을 끌어 왔다. 그 이유는 크게 두 가지 즉 시료채집의 용이함과 화학 생태학적 중요성이다. 천연물 연구 특히 해양 천연물 연구에 있어서 시료채집의 난이도가 연구대상 생물을 결정하는 중요한 인자임은 잘 알려져 있다. Anthozoa에 속하는 soft corals, gorgonians 및 zoanthids등은 천해에 다수 서식하며 군체가 비교적 크고 한 지역에 동일한 종류가 밀생하는 경우가 많아 저서군체 동물중 해면과 함께 채집하기가 가장 쉬운 생물이어서 천연물 연구의 초기부터 많은 관심의 대상이 되어 왔다.

Anthozoa에 대한 천연물 화학적 연구를 촉진시킨 또 다른 이유는 이들의 생태학적 중요성이다. Anthozoa가 주로 서식하는 열대의 천해는 생물간의 경쟁이 극심한 환경이다. 이러한 서식환경하에서 물리적인 방어수단을 거의 갖지 못한 soft corals나 gorgonians등이 번성하는 사실은 필연적으로 물리적 방어수단을 대체할 화학적 방어수단의 존재여부와 그 존재의 실체에 대한 연구를 유발시켰다.

현재까지의 연구결과를 종합하면 대체적으로 anthozoans의 방어수단에 있어서 물

리적 수단과 화학적 수단은 상호보완의 관계를 이루는 것으로 추측된다. 즉 soft corals이나 gorgonians 등 물리적 방어수단을 갖지 못한 생물은 다량의 terpenoids계 물질을 보유하고 있으며 생태학적 현장실험의 결과로 이들 물질중의 다수가 포식자나 다른 부착생물에 대한 독성내지는 포식억제 효과를 갖고 있음이 밝혀 졌다. 반면 hard corals이나 stony corals 등 단단한 탄산칼슘의 골격이 군체의 대부분을 이루는 생물은 이차 대사물질의 추출빈도가 대단히 낮고 추출된 물질도 그 생태학적 작용이 명확하지 않는 것이 대부분이다. 이 외에도 terpenoids에 의한 동족 혹은 이종의 anthozoan간의 상호성장억제, polysaccharide계의 mucus를 이용한 terpenoids에 대한 방어등 anthozoans의 화학생태학적 연구는 대단히 광범위하게 진행되고 있다.

Anthozoans의 천연물 연구와 관련된 주요한 논쟁은 zooxanthellae의 역할에 관한 것이다. Alcyonarians를 비롯한 많은 anthozoan들은 육식성 동물임에도 불구하고 세포 내에 공생 해조류인 zooxanthellae를 포함하고 있다. 이들 단세포 식물들은 쌍편모조류(dinoflagellates)와 유사한 영양번식(vegetative stage)을 하며 미세한 구형입자의 직경은 8-12  $\mu\text{m}$ 이다. 이들은 동물의 조직속에서 대단히 풍부하여 동물조직 1 mm<sup>3</sup> 당 최고 30,000 개의 해조류가 관찰되었다. 해양 Cnidaria에서 발견되는 모든 zooxanthellae는 같은 종 즉 *Symbiodinium micro-adriaticum*(Freudenthal) (= *Gymnodinium microadriaticum* Freudenthal)으로 분류된다.

Zooxanthellae는 강장동물 뿐만 아니라 해면, 연체동물등 다른 해양동물에서도 존재한다. 그러나 이들은 큰 생태학적 중요성에도 불구하고 연구가 많이 이루어 지지 않았다. 현재까지 진행된 연구결과를 종합하면 공생생물과 숙주인 anthozoan간에 중요한 대사경로의 교환이 있다는 사실이 확인되었고 큰 대합조개인 *Tridacna species*의 경우처럼 강장동물은 그들의 공생 해조류를 먹을 수도 있다는 사실도 발견되었다. 이들 zooxanthellae의 광합성 작용은 산호초의 에너지 평형에 아주 중요하다는 것이 증명되었다. 사실 적도 지역에 존재하는 산호초가 맑은 천해에 존재하는 이유는 이용할 수 있는 빛의 양 때문이며 이것 역시 단세포 조류와 강장동물의 공생관계를 위해서 라고 할 수 있다.



공생 해조류를 가지고 있는 soft corals와 gorgonians의 대부분은 많은 양의 2차 대사물질들을 생성함이 밝혀짐에 따라 필연적으로 대사물질의 진정한 생산주체가 무엇인가 하는 의문을 제기하였다. 이 문제를 해결하기 위하여 각각의 대사물질의  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 의 값을 측정된 결과 steroids는 그 구조에 따라 zooxanthellae나 강장동물중의 어느 하나가 생산하고 강장동물의 고유한 2차 대사물질인 terpenoids는 숙주에 의해서만 생성된다는 사실이 결정되었다. 뿐만 아니라 zooxanthellae를 함유하지 않는 alcyonarian들로부터도 다량의 terpenoids가 추출된 예가 적지 않아 강장동물의 2차 대사물질의 생산주체는 숙주로 보는 것이 학계의 정설이다. 그러나 최근 carbon isotope 방법의 오차 및 적용한계에 대한 의문이 제기됨에 따라 이 논쟁이 완벽히 결론지어진 것은 아니다.

상기의 여러 가지 관심하에서 출발한 강장동물의 천연물 연구는 이들 생물이 실로 무수한 신물질의 보고임을 증명하였다. 현재까지 구조가 결정된 해양 천연물중 약 25%가 이들로부터 추출되었으며 이는 동식물을 망라한 전체 해양 천연물중 해면동물(약 30%)에 버금가는 추출빈도이다(Fig 2-1). 또한 이들 물질중 많은 수가 강력한 생리 활성도를 보유함이 밝혀졌다. 특히 Caribbean gorgonian인 *Pseudopterogorgia elisabethae*에서 추출된 pseudopterosin은 물질특허를 획득하여 소염제로의 개발중에 있으며 Pacific gorgonian인 *Lophogorgia* spp.에서 추출된 lophotoxin은 신경세포의 acetylcholine receptor의 구조연구와 Alzheimer병의 연구용 시약으로 이용되고 있다.

강장동물의 천연물은 그 분포가 편중되어 있을 뿐만 아니라 생물의 종류에 따른 대사물질의 종류 또한 매우 편중되어 있다(4.2. 생물학적 특징과 분류 참조). 알려진 물질의 대부분이 soft corals와 gorgonians 등 Alcyonaria강으로부터 추출되었으며 이들 물질의 90% 이상이 terpenoids나 terpene계 mixed biosynthetic products이다(Fig 2-2 - 2-5). 이들의 탄소골격은 매우 다양하나 cembrane 골격의 diterpenoids가 압도적 다수(>65%)를 차지하고 있다.

반면 zoanthids, stony corals, sea anemones등 Zoantharia강에서 추출된 천연물은 Alcyonaria에 비하여 그 출현빈도도 매우 낮고 terpenoids 대신 alkaloids가 절대다

수를 차지한다. 이들중 zoanthid *Palythoa* spp.에서 추출된 palytoxin은 그 구조의 복잡함과 유례를 찾을 수 없는 강력한 독성으로 유명하며 인체의 면역체계에 대한 연구용 시약으로 이용되고 있다. Anthozoa 아문과는 대조적으로 hydroids, jelly fishes등 Cnidaria의 다른 아문인 Medusozoa에 속하는 생물들은 천연물을 생성하는 예가 거의 없는 것으로 알려져 있다. 그러나 최근 Garveia등 수 종의 hydroids로부터 2차 대사물질이 추출되었다. 이들은 Anthozoa의 대사물질과는 그 생합성적 기원이 전혀 다른 polyketides계의 aromatic compounds이다.

강장동물은 현재 많은 천연물 연구진의 주된 연구대상이며 이들이 해양 천연물에서 차지하는 비중은 미래에도 지속적으로 증가할 것이라는 견해가 관련 산·학계의 공통된 의견이다.

## 4.2. 생물학적 특징과 분류

Coelenterata라는 이름은 두 개의 문(phyla)인 Cnidaria와 Ctenophora를 포함한다. Ctenophora는 대부분 원양(pelagic)에서 발견되는 해양동물들로 구성된다. 이들은 흥미 있는 대사물질들을 생성하지 않기 때문에 본 연구에서 다루지 않았다. Cnidaria 문은 대단히 많은 수생동물들로 구성되며 이들의 대부분은 해양에서 발견되는 종들이다. 이들은 무체강 후생동물(acoeelomate Metazoa)로서 이배엽성(diploblastic)이며 방사대칭성(radial symmetry)을 가지고 있다. Cnidaria는 항문을 가지고 있지 않으며 이들의 내부구멍은 자포(nematocysts 혹은 cnidocysts)를 가진 촉수들(tentacles)에 의해 둘러 싸인 입으로 통해 있다. 종류가 지극히 다양하여 해산은 연안산과 심해산이 있고 고착해서 사는 것이나 자유롭게 유영하는 것 및 부유하는 것이 있으며 혼자 사는 것이나 군체로 사는 것이 있다. 크기에 있어서도 대단히 큰 종류로부터 아주 미세한 것에 이르는 다양한 종들이 존재한다. 지금까지 전세계에 9,000종 이상이 알려져 있다.

### 4.2.1. 생물학적 특징

Cnidaria는 해면과 같은 군체동물이나 해면에 비하면 개체의 통일성이 있다. 조직학적인 면에서 신경계와 감각기가 있고 근육계를 가진 점에서 체제가 발달되었다고 보나, 좌우 대칭형 동물과 비교하면 중추신경이 없고 신경과 근육이 외배엽성이며 체강이 없고 소화계와 순환계와 합하여 있으며 배설기가 없는 점, 또 발생학적으로 보아 중배엽이 없고 이배엽성인 점등에서 체제의 분화도는 낮다. 특히 Hydrozoa는 선구동물(Protostomia)과 후구동물(Deuterostomia)의 출현 이전의 동물로 생각된다. Cnidaria는 planula 모양의 동물에서 방사대칭형의 Hydrozoa(히드로충강)가 분지되고 다음에 폴립(polyps)에 격벽(mesenteries)이 생겨 방사대칭형의 Scyphozoa(해파리강)와 폴립만을 가지는 좌우 대칭형의 Anthozoa(산호충강)가 분화되었다고 본다. 화석으로는 원시해파리류(protomedusae)가 캄브리아기부터 오르도비스기까지 나타났고,

Stromatoporoidea류가 캄브리아기에서 백악기까지 존재하였으며 현생하는 Hydrozoa는 캄브리아기 이래로 알려져 있다.

강장동물의 형태적 특징을 요약하면 다음과 같다.

1. 방사대칭 또는 구부(口部와 반구부(反口部)를 가지며, 몸의 길이를 따라 축이 있는 이축방사대칭 동물이다.
2. 보통 다형현상을 나타내고 개체에는 고착생활을 하는 폴립형과 자유생활을 하는 해파리형의 2종류가 있다.
3. 몸은 3층(바깥의 피층, 중고층, 안쪽의 위층)으로 되어 있다.
4. 강장(coelenteron)은 하나의 대구(大口)로 열리며 입과 항문의 역할을 하고 구부축수가 확장되어 있다.
6. 주로 키틴질의 외골격이고 석회골격도 있다.
7. 피층과 위층에 자포라고 부르는 특수한 독을 가진 세포기관이 있다.
8. 산만신경망으로서 느슨하게 전도되며, 약간의 감각기관이 있고 배설기관과 순환기관은 없다.
9. 종근과 횡근의 근육계(표피성근육형)이고 고등한 자포동물은 중고층에 분리된 근육다발 또는 독립된 근육섬유를 갖고 있다.
10. 출아(폴립의 경우)에 의한 무성생식 또는 생식세포(해파리와 일부 폴립)에 의한 유성생식이 있다.
11. 암수한몸과 암수딴몸이 있다.
12. planula 유생과 actinula 유생이 있다.
13. 전할을 하고 원구가 입이 된다.

화학물질을 생성하는 것들만 고려 할 때 강장동물은 크게 세 그룹으로 나뉘어 진다. 첫 번째 그룹(예 jellyfish)은 주로 해수를 함유하고 있으며, 두 번째 그룹(예

hermatypic corals)은 주로 탄산칼슘을 포함하고 있고, 나머지 한 그룹은 많은 유기물질을 생성하는 것(예 octocorals)으로서 천연물 화학의 주된 연구대상이다.

#### 4.2.2. 분류

군체동물에 있어서 흔히 보는 바와 같이 Cnidaria의 분류도 대단히 어려우며 학자들간에 이론이 매우 많으나 현재 대체적으로 통용되는 분류체계를 따르면 Cnidaria(刺胞動物)아문은 Hydrozoa(히드로蟲綱), Scyphozoa(해파리綱), Cubozoa, Anthozoa(珊瑚蟲綱)로 나뉘어 지며 Anthozoa는 다시 Ceriantipatharia, Alcyonaria(=Octocorallia, 八放珊瑚亞綱) 및 Zoantharia(=Hexacorallia, 六放珊瑚亞綱)로 나뉜다. 천연물 화학적으로 연구가 된 종들의 분류학상의 위치는 Table 4-1과 같다.

해면이나 산호와 같은 군체동물의 속(genus)이나 종(species)의 분류는 대단히 어렵다. 강장동물에 있어서도 Alcyonaria강의 생물들은 특히 그러하다. 현재 주로 통용되는 Alcyonaria의 분류체계를 확립한 F. Bayer도 Alcyonaria의 속과 종은 아직 정확히 정의되지 않았으며 미래에도 상당기간 그러하리라는 견해를 밝히고 있다. 그 이유는 전통적으로 Alcyonaria의 분류의 기준으로 이용되는 군체의 크기, branching type, calypse의 크기, spicule의 형태와 크기등 형태적인 특징들 모두가 온도, 수심, 해류의 방향등 물리적 환경의 영향에 따라 대단히 크게 변하기 때문이다. 심지어는 동일종의 군체간의 어떤 형태적 특징의 차이가 타종간에 있어서의 동일 특징의 차이보다 더욱 큰 경우 또한 빈번히 발견된다.

이러한 Alcyonaria의 형태적 분류의 문제점을 해결하기 위하여 2차 대사물질의 구조적 차이를 이용한 화학적 분류가 최근 시도되고 있다. 지중해에 서식하는 soft corals에 함유된 휘발성 sesquiterpenoids의 종류와 함량에 대한 GC 분석을 하여 이들의 화학적 finger printing을 하였으며, 최근에는 Caribbean Sea의 gorgonians중 가장 분류가 어렵다고 인식되어 온 Eunicea와 Pseudopterogorgia속의 diterpenoids의 구조와 TLC 분석결과를 종합하여 이들이 화학 분류학적 방법으로 거의 완벽하게 분류될

수 있다는 증거를 얻었다. 또한 대사물질을 이용하여 gorgonians의 속과 종 상호간의 생물학적 친소성을 규명하려는 시도가 최근에 있었다.

화학적 분류방법을 이용하여 Alcyonaria의 형태적 분류의 문제점을 해결하려는 노력은 미래에도 계속될 것이며 보다 나은 분류체계가 등장할 것으로 예측되고 있다.

Class	Subclass	Order	Family	Genera	
Hydrozoa		Hydroida	Solan- deriidae	<i>Aglaophenia, Garveia</i> <i>Hydrallmania</i> <i>Solanderia</i>	
			Eudendriidae	<i>Eudendrium</i>	
Anthozoa	Alcyonaria (=Octocorallia)	Stolonifera	Clavu- lariidae	<i>Astroides, Leiopathes</i> <i>Anthelia, Clavularia</i> (= <i>Hicksonia</i> ), <i>Sarcodictyon</i>	
			Tubiporidae	<i>Pachyclavularia, Tubipora</i>	
			Telestacea	Telestidae	<i>Telesto</i>
			Alcyonacea	Alcyoniidae	<i>Alcyonium, Cladiella</i> (= <i>Lobularia</i> = <i>Microspicularia</i> = <i>Sphaerella</i> ), <i>Lobophyton</i> <i>Parerythropodium,</i> <i>Sarcophyton, Sinularia</i> <i>Minabea, Sarcophyta</i> <i>Sarcophyton</i>
				Nephtheidae	<i>Capnella</i> (= <i>Eunephtya</i> = <i>Paranephtya</i> ), <i>Gersemia</i> <i>Lemnalia, Litophyton</i> (= <i>Ammothea</i> ), <i>Nephthea</i>
				Xeniidae	<i>Cespitularia, Efflatounaria</i> <i>Heteroxenia, Xenia</i>
		Gorgonacea	Acantho- gorgiidae	<i>Acanthogorgia</i> (= <i>Boarella</i> ) <i>Nuricella</i>	
			Antho- thelidae	<i>Erythropodium</i>	
			Briareidae	<i>Briare, Briareum</i> (= <i>Solenopodium</i> )	
			Coralliidae	<i>Corallium</i> (= <i>Hemicorallium</i> = <i>Pleurocorallium</i> )	
			Ellisellidae	<i>Junceella</i>	

Zoantharia (=Hexacorallia)	Pennatulacea	Gorgoniidae	<i>Eunicella</i> , <i>Leptogorgia</i> (= <i>Filigorgia</i> ), <i>Lophogorgia</i> <i>Pacifigorgia</i> , <i>Placogorgia</i> <i>Pseudopterogorgia</i> <i>Pterogorgia</i> (= <i>Xiphigorgia</i> )
		Isididae	<i>Isis</i>
		Paragorgiidae	<i>Paragorgia</i>
		Paramuriceidae	<i>Muricea</i> , <i>Paramuricea</i>
		Plexauridae	<i>Anthoplexaura</i> , <i>Astrogorgia</i> <i>Eunicea</i> , <i>Euplexaura</i> , <i>Plexaura</i> , <i>Plexaureides</i> , <i>Plexaurella</i> , <i>Pseudoplexaura</i>
		Primnoidae	<i>Primnoeides</i>
		Subergorgiidae	<i>Subergorgia</i>
		Pennatulidae	<i>Scytalium</i> , <i>Stylatula</i> <i>Ptilosarcus</i>
		Pteroeididae	<i>Pteroeides</i>
		Renillidae	<i>Renilla</i>
		Sclerophytiidae	<i>Sclerophytum</i>
		Stichodactylidae	<i>Radianthus</i> (= <i>Heteractis</i> )
		Veretillidae	<i>Cavernulina</i> , <i>Veretillum</i> <i>Anemonia</i> , <i>Bunodosoma</i>
		Hormathiidae	<i>Calliactis</i>
	Sagartiidae	<i>Sagartia</i>	
	Parazoanthidae	<i>Parazoanthus</i>	
	Zoanthidae	<i>Palythoa</i> , <i>Gerardia</i> <i>Tubastrea</i>	
	Dendrophylliidae	<i>Dendrophyllia</i>	

Table 4-1. Chemically investigated genera in coelenterates and their taxonomical classifications.

### 4.3. 강장동물의 대사물질

강장동물의 천연물은 그 수가 매우 많고 생합성적 기원 또한 다양하다. 그러므로 본 연구에서는 생물의 분류학적 친소성과 주요 대사물질의 생합성적 기원에 의거하여 강장동물의 천연물을 세 부류 즉 Anthozoa아문의 Alcyonaria강과 Zoantharia강 그리고 Medusozoa아문으로 나누었다. 이들 세 그룹은 그 대사물질의 기원과 구조가 너무도 판이하여 형태적 분류의 타당함을 화학적인 견지에서 대단히 명확하게 지지하고 있다.

#### 4.3.1. Alcyonarians(soft corals, gorgonians 및 sea pens)

강장동물의 천연물은 거의 대부분이 Alcyonaria강 특히 Alcyonacea목(soft corals)과 Gorgonacea목(gorgonians)으로부터 추출되었다. 이들 두 목의 생물들 중에서도 그 분포에 있어서 soft corals는 지중해와 열대 태평양에 주로 서식하고 gorgonians는 대서양 특히 Caribbean Sea에 다수 서식하므로 이들 지역의 생물이 중점적으로 연구되었다. 상기의 두 목을 제외한 기타의 목 즉 Stolonifera, Telestacea, Pennatulacea등의 생물은 그 종류가 다양하지 않으므로 천연물 연구 또한 활발하지 못하다. 예외로서 Stolonifera목의 *Clavularia*속은 다양한 천연물을 함유하고 있음이 밝혀져서 연구가 많이 진행되고 있다.

Alcyonarians의 천연물은 생합성적 기원이 대단히 편중되어있다. 대사물질의 90% 이상이 terpenoids이어서 해양식물중 갈조류와 더불어 terpenoids의 추출빈도가 가장 높은 생물로 불리운다. Terpenoids를 제외한 나머지 대사물질은 주로 prostaglandins 계열의 lipids이다. Alcyonarians의 terpenoids는 대상생물의 목이나 속에 따라 그 탄소골격의 기원이 어느 정도 구분되기는 하나 명확한 것은 아니다. 그러므로 여기서는 alcyonarians의 terpenoids를 생물의 분류에 무관하게 isoprene units의 수와 탄소골격의 형태에 따라 나누기로 한다. 즉 terpenoids를 isoprene units의 수에



따라 sesqui-, di-, tri-terpenoids의 순으로 다루었고 동일한 그룹내에서는 추출빈도와 탄소골격의 복잡한 정도에 따라 순차적으로 다루었다. Prostaglandins등 비 terpenes계 물질은 terpenoids 이후에 다루었다.

Sesquiterpenoids는 alcyonarians중 soft corals에서 특히 빈번히 추출되며 많은 soft corals가 갖고 있는 독특한 향기의 원인으로 추측된다. 특히 *Lemnalia*, *Paralemnalia*, *Capnella*, *Cespitularia* 및 *Sinularia*와 같은 속들의 특징적 방향은 잘 알려져 있다. 그러나 많은 soft corals로부터 여러 sesquiterpenes가 얻어 졌으나 향기를 풍기는 화합물이 정확하게 무엇인지는 확실하게 밝혀지지 않았다. Soft corals 뿐만 아니라 갯 채집한 gorgonians의 시료에서도 종종 terpenoids 특유의 향기를 맡을 수 있다. 이들 역시 sesquiterpene계 탄화수소에 의한 것으로 추측된다.

Gorgonian *Plexaurella grisea*로부터 가장 간단한 linear sesquiterpene 탄화수소인 (585)와 (586)이 얻어 졌다. 이들은 기하 이성체이다. Soft corals로부터 비교적 많은 양의 linear sesquiterpene들이 추출되었는데 이들은 대부분 terpenoids의 terminal part가 산화된 furan기를 갖고 있다. 이들은 *Sinularia*속으로부터 특히 빈번히 추출된다. 이 계열에 속하는 최초의 물질은 *Sinularia gonatodes*로부터 얻어진 furanoterpene acid인 (587)이다. 이런 계열의 화합물들 (588)-(592)가 계속해서 *S. capillosa*로부터 분리되었다. *S. capillosa*의 주대사물질은 mixed biosynthetic product인 furanohydroquinone(593)이며 이 물질은 *S. lochomodes*와 *S. leptocladus*에서도 분리되었다.

Cyclic sesquiterpenoids는 그 종류가 매우 다양하나 대부분의 경우 이들이 형성된 고리화 반응의 경로를 쉽게 추적할 수 있다. Farnesyl pyrophosphate에 고리화 반응이 일어날 때 가장 먼저 형성되는 것은 monocyclic terpenoids이다. 이들중 가장 잘 알려진 것은 bisabolene과 germacrene으로서 alcyonarians에서 추출된 대부분의 sesquiterpenoids는 이들 두 골격을 가진 선구물질이 고리화 반응이나 rearrangement 혹은 산화반응등을 거쳐 생성된 것으로 추측된다. 실제로 이들 두 골격을 가진 천연물이 추출되는 것은 그리 빈번하지 않으나 이들은 많은 sesquiterpenoids의 선구물질이므

로 생합성적 경로의 연구에 대단히 중요하다.

먼저 bisabolene은 farnesyl pyrophosphate의 1번과 2번 isoprene units가 반응하여 6-membered ring을 형성한 것으로 gorgonian *Pseudopterogorgia*속으로부터 얻어진 12-hydroxy-(E)- $\gamma$ -bisabolene(594)은 이 계열의 물질중 가장 간단한 것이다. 또한 *Pseudopterogorgia ridiga*로부터 항미생물 효과를 보이는 (-)-curcuphenol(595), (-)-curcuhydroquinone(596) 및 (-)-curcuquinone(597)이 분리되었다. 이들은 bisabolene의 cyclohexane ring이 산화된 물질들이다. ( $\pm$ )-Curcuphenol은 아주 높은 수율로 합성되었다.

Bisabolene이 farnesyl pyrophosphate의 1번과 2번 isoprene units가 반응한 6-membered ring을 갖고 있는데 비하여 germacrene은 1번과 3번 units가 고리화 반응을 일으켜 형성된 10-membered ring의 물질이다. 이들중 가장 간단한 물질인 germacrene-C(598)는 육상에서 흔히 발견되는 것으로 해양에서는 *Nephthea chabrolii*로부터 분리되었다. Germacrene-C와 함께 germacrene이 고리화 반응을 거쳐 형성된 5,7-bicyclic alcohol(599)이 *N. chabrolii*로부터 추출되었는데 이와 같이 서로 연관 있는 골격의 terpenoids가 같은 생물로부터 함께 추출되는 예는 드물지 않으며 terpenoid 골격간의 관계를 알아내는 중요한 근거가 된다.

Nephthenol(600), nephtheoxydiol(601), nephthediol(602)등의 germacrene계 물질들이 Okinawa에서 채집된 *Nephthea*속으로부터 분리되었다. 이 물질들의 구조는 분광 데이터와 화학적 상호변환에 의하여 결정되었다. 의문스런 점은 nephthediol과 nephthenol에 대해서 제시된 입체화학적 구조는 거의 동일한 분광 데이터와 화학적 상호변환 결과에 의하여 유추된 것인데도 불구하고 이전에 유사한 화합물들에 대해서 제시된 것과 정반대인 점이다.

Linear sesquiterpenoids와 마찬가지로 cyclic sesquiterpenoids도 산화되어 furan ring을 형성하는 예가 드물지 않다. Furanogermacrene의 이중결합 이성체들인 (603)과 (604)는 *Efflatounaria*속에서 분리되었다. *Alcyonium*속에서 추출된 guaiazulene(605)은 여러 개의 conjugated double bonds에 의한 선명한 푸른 색조로

유명하다. Guaiazulene은 반짝이는 푸른색의 폴립을 가진 gorgonian *Euplexaura erecta*에서도 분리되었으며 약한 항미생물 효과를 나타내었다. Guaiazulene lactone인 linderazulene(606)이 *Paramuricea chamaeleon*로부터 얻어졌다. Gorgonian *Acalycigorgia*속으로부터 guaiazulene과 linderazulene 뿐만 아니라 항종양 및 항진균 효과를 보이는 2,3-dihydrolinderazulene(607)이 분리되었다. 또한 linderazulene의 광산화 생성물로 추측되는 keto-lactone(608)이 *Placogorgia*속으로부터 분리되었다.

*Muricea austera*와 *M. fungifera*로부터 furanogermacrene 유도체들인 sericenine(609), neosericenine(610) 및 isosericenine (611)이 분리되었다. Isosericenine은 germacrene이 cyclization과 Cope rearrangement를 거쳐 형성된 elemene 골격의 물질이다.

심해에 서식하는 Paramuriceidae과에 속하는 푸른 색의 gorgonian으로부터 guaiazulene 계열의 물질들이 분리되었다. 이들은 alcyonarians의 terpenoids로는 대단히 특이하게 halogen이나 amine기를 보유하고 있다. 3-Chloroguaiazulene(612), 3-bromo guaiazulene(613) 및 ehuzulene(614)이 처음 분리되었으며 계속해서 N,N-dimethylamino(guaiazulen-3-yl)methane(615)이 분리되었다. 3-Bromoguaiazulene (613) 과 ehuzulene(614)은 guaiazulene의 브롬화 반응에 의하여 합성되었다.

Stolonifer *Clavularia koellikeri*로부터 세 개의 trinor-sesquiterpenes인 clavukerins A(616)-C(618)가 얻어졌다. 이들은 구조상으로 germacrene계 물질의 isopropyl terminal이 없어서 형성된 것이 명백하다. 처음 제시된 clavukerin A의 구조는 이 물질의 bis-epoxy 유도체에 대한 X선 결정구조 분석 결과 부정확한 것으로 밝혀져 수정되었다. 또한 clavukerin A(616)는 *Cespitularia*속으로부터 분리된 바 있다. Clavukerin B(617)는 *Clavularia inflata* var. *luzoniana*로부터 추출되었다고 보고된 inflatene과 동일한 물질이다. Clavukerin C(618)는 clavukerin A와 산소가 ene 반응을 일으켜 형성된 hydroperoxide이다.

*C. koellikeri*의 다른 대사물질인 Clavularins A(619)와 B(620)는 그 생합성적 기원이 terpenoid인가 fat인가에 대한 논란이 있었으나 clavukerin A(618)가 산화되면

서 5-membered ring의 결합이 끊어져 형성된 물질로 보는 것이 일반적인 견해이다. Clavularins는 항암효과를 나타낸다. Clavularin B(620)는 cyclohepta-2,6-dienone으로부터 합성되었다.

Clavukerins와 함께 *Clavularia koellikeri*로부터 추출된 aromadendrane계의 탄화수소(621)는 예전에 *Parerythropodium fulvum*으로부터 추출된 것과 동일한 물질이다. Aromadendrane은 germacrene의 terminal isopropyl기가 10-membered ring에 결합하여 형성된 10,3-bicyclic skeleton이다. *C. koellikeri*로부터 새로운 aromadendranetriol(622)이 분리되었으며 *Sinularia mayi*에서는 새로운 aromadendranediol인 (623)이 분리되었다.

지중해에 서식하는 *Alcyonium coralloides*로부터 두 개의 새로운 sesquiterpenoids인 coralloidin A(624)와 coralloidin B(625)가 분리되었다. 이 물질들의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. 이들은 coralloidin B가 10-membered ring 외부에 새로운 cyclopropane ring이 결합된 aromadendrane 골격을 가진데 비하여 coralloidin A(624)는 germacrene의 10-membered ring 내부의 고리화 반응이 더욱 진행된 6,6-bicyclic skeleton인 eudesmane(=selinane)계의 물질이다. 다른 *Alcyonium coralloides*의 시료로부터 세 개의 새로운 sesquiterpene들인 coralloidins C(626), D(627) 및 E(628)가 분리되었다. 새로운 coralloidin들은 coralloidin A(624)와 유사한 eudesmane 유도체들이다. 또한 두 개의 새로운 sesquiterpenes인 eudesma-4,7(11)-dien-8 $\beta$ -ol(629)과 eudesma-4,7(11)-dien-8-one(630)이 *Nephthea*속으로부터 분리되었다.

Eudesmines 역시 furan ring을 형성하는 경우가 많은데 *Cespitularia*속으로부터 얻어진 attractylon(631)은 잘 알려진 예이다. *Stolonifer Tubipora musica*로부터 세 개의 새로운 eudismane계 sesquiterpene furan들인 tubipofuran(632), 15-acetoxytubipofuran(633) 및 spiro tubipolide(634)가 분리되었다. 이 물질들의 구조는 분광 데이터와 화학적 증거에 의하여 제안되었다. Spirotubipolide는 tubipolide의 furan ring이 산화되어 형성된 diepoxy ether ring이 변화하여 형성된 독특한 spiral patial

structure를 갖고 있다.

Calamenene은 germacrene의 10-membered ring이 eudesmane과 다른 방법으로 6,6-bicyclic ring을 형성한 탄소골격이다. *Heteroxenia fuscescens*로부터 분리된 (+)- $\alpha$ -muurolene(635)과 그 유도체들인 (636)-(637)는 calamenene계 물질중 가장 간단한 것이다. (+)- $\alpha$ -Muurolene은 옥상이 침엽수로부터 빈번히 추출되는 방향 탄화수소이다. 또한 soft coral *Lemnalia cervicornis*로부터 calamenenes(638)-(640)이 추출되었는데 이들은 A ring에 탈수소 반응이 진행된 aromatic compounds이다.

*Cespitularia*속과 *Clavularia koellikeri*로부터 추출된 cubebol(641)은 calamenene의 고리화 반응이 더욱 진행된 삼중고리의 cubebene 골격의 물질이다. 유사한 물질인 3-acetoxy- $\beta$ -cubebene(642)이 대서양에서 채집한 *Gersemia rubiformis*의 시료로부터 분리되었다. 이 물질의 구조는 분광 데이터 분석과 화학적 상호변환에 의하여 결정되었다.

Calamenene의 A와 B rings이 함께 고리화 반응에 참가하여 형성된 특이한 삼중고리 골격인 ylangene의 유도체인 lemnalol(643)이 *Lemnaria tenuis*로부터 분리되었다. Lemnalol은 생체내에서 항종양 효과를 보이는 것으로 보고되었으며 farnesoyl chloride를 염기를 처리한 후에 형성된 ketene의 분자내 [2+2] 고리화 첨가반응을 포함하는 반응경로에 의해서 합성되었다. 또한 *Clavularia inflata*로부터 12-acetoxy-sinularene(645)과 12-acetoxycyclosinularane(646)이 분리되었다. 이들의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. 이런 계통의 가장 기본골격이 되는 화합물인 sinularene(644)은 두 그룹에 의해 라세미 혼합물의 형태로 합성되었으며 분자내 Diels-Alder 반응에 의한 방법으로도 합성되었다.

Calamenene의 6-membered ring이 축합된 primnatriene계열의 sesquiterpenoids (647)-(651)가 *Primnocides*속으로부터 분리되었다. Alcohol인 3-hydroxy-6-methoxy-primnatrienone(648)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었으며 나머지 primnatriene 유도체들은 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. 또한 *Nephthea* sp.에서 추출된 ent-oplopanone(652)도 calamenene 골격이 축합된 것으로 추측되는 골격

을 가진 물질이다.

*Lemnalia*와 *Paralemnalia*속으로부터 얻어 지는 sesquiterpenes는 lemnacarnol(653)과 lemnalactone(654)등 nardosinane 계열의 물질이거나 그와 유사한 물질이 다수를 이루고 있다. 이들의 구조는 7-epi-lemnalactone의 합성에 의하여 증명되었다. *Lemnalia africana*로부터 얻어진 가장 특이한 화합물들인 monoacetate(655)와 diacetate(656)는 nardosinane 골격의 고리확장에 의하여 유도된 것처럼 보인다. 또 같은 시료로부터 eudesmane의 methyl기가 이동되어 형성된 eremophilane 유도체(657)가 얻어 졌다. *L. humesi*로부터 두 개의 aristolane 유도체인 (658)과 (659)의 분리는 nardosinane 유도체가 eudesmane으로부터 eremophilane과 aristolane을 차례로 거쳐 형성되는 생합성적 경로를 나타낸다.

*Scytalium splendens*로부터 얻어진 1,10-epoxyaristolane(660)은 sea pen에 속한 생물에서 추출된 유일한 sesquiterpene이다. Townsville에서 채집한 *Paralemnalia thyrsoides*의 시료로부터 2-deoxylemnacarnol(661)이 얻어 졌고 Palau에서 채집한 *P. thyrsoides*의 시료에서는 2-deoxylemnacarnol과 함께 구조적으로 유사한 norsesquiterpene인 (662)과 (663)이 발견되었다.

Alcyonarians에서는 다른 생물에서 찾아보기 어려운 독특한 골격의 sesquiterpenoids가 다수 발견되었다. 먼저 soft corals에서 주로 발견되는 변형화된 탄소골격인 capnellane은 5,5,5-tricyclic ring으로 이루어져 있는 대단히 특이한 골격이다. 이 계열에 속하는 최초의 물질은 *Capnella imbricata*에서 분리된  $\Delta^9(12)$ -capnellene-3 $\beta$ ,8 $\beta$ ,10 $\alpha$ -triol(664)이며 그 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. 두 개의 새로운 capnellane 유도체들인 (665)과 (666)이 *C. imbricata*의 다른 시료로부터 분리되었다. Tetraol(665)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다.  $\Delta^9(12)$ -Capnellene(666)은 많은 capnellane계 천연물들의 생합성적 선구물질로 여겨 진다. 또 다른 *Capnella imbricata*의 시료로부터 (665)와 함께  $\Delta^9(12)$ -Capnellene-8 $\alpha$ ,10 $\beta$ -diol(667)이 추출되었다.

Capnellanes가 생체내에서 만들어 지는 대사과정의 중간체로 여겨 지는

precapnelladiene(668)이 *C. imbricata*로부터 추출되었으며 두 가지 반응경로에 의하여 라세미 혼합물의 형태로 합성되었으며 또 최근에 5-5-5 3중고리 체계로부터 5-8 이중고리 체계를 형성하는 합성전략을 이용한 특이한 방법으로 만들어 졌다. 선형으로 접합된 5각형 고리들을 합성하기 위한 방법을 개발하기 위한 노력의 일환으로 capnellene 유도체들에 대한 합성이 여러 그룹들에 의하여 시도되었다.  $\Delta^9(12)$ -Capnellene(666)은 6가지 경로에 의하여 합성되었다 - i)palladium 촉매하에서 vinyl triflate와 organostannanes의 짝지음 반응, ii)고리확장 및 축소 반응, iii)라디칼을 이용한 고리화 반응, iv)titanium 시약, v)Diels-Alder 반응물의 가열에 의한 자리옮김 반응 및 vi)organotin을 근간으로 한 이작용기를 가진 시약을 이용한 반응을 각각 이용하였다.  $\Delta^9(12)$ -Capnellene-8 $\beta$ ,10 $\alpha$ -diol(667)과  $\Delta^9(12)$ -capnellene-3 $\beta$ ,8 $\beta$ ,10 $\alpha$ -triol(664) 역시 최근에 유사한 경로로 합성되었으며 (666)의 합성방법은 좀 더 개선되었다.

*Lemnalia africana*에서 분리된 africanol(669)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 3중고리 alcohol로 확인되었으며 전합성 과정에 의하여 라세미 혼합물로 합성되었다. 또한 동일한 골격의  $\Delta^9(15)$ -africanene(670)이 *Sinularia erecta*와 *S. polydactyla*로부터 추출되었다. 이 물질의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었으며 절대배열은 CD 측정에 의하여 결정되었다.

Okinawa에서 채집된 Xenidiidae과에 속한 soft coral로부터 분리된 새로운 ent-valerenane sesquiterpenes인 valerenenol(671)과 isovalerenenol(672)의 구조와 절대배열은 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. Pacifigorgiol(673)은 *Pacifigorgia cf. adamsii*로부터 얻어진 생합성적 경로가 확실하지 않은 sesquiterpenoid로서 어류독성을 보인다. Sardinia에서 채집한 *Alcyonium acaule*의 시료로부터 tricyclic sesquiterpenoid인 3-acetoxysterpurene(674)이 분리되었으며 이 물질의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다.

*Subergorgia suberosa*로부터 분리된 특이한 삼중고리 화합물인 subergorgic acid (675)는 심장에 독성을 보이는 sesquiterpenoid이다. 이전에 발표된 논문에서 이 화합

물에 대해서 제시된 입체화학적 구조는 부정확한 것으로 밝혀 졌으며 입체선택적인 반응경로에 의하여 이 물질이 합성됨으로써 확인되었다.

Diterpenoids는 soft corals와 gorgonians에서 가장 빈번하게 발견되는 대사물질들이다. 이들은 일반적으로 생물체내의 농도가 다른 육상이나 해양 천연물에 비하여 상대적으로 매우 높으며 생물체중의 수 %에 이르는 경우도 드물지 않다. 또한 alcyonarians의 diterpenoids는 그 탄소골격과 작용기의 종류가 대단히 다양하여 해양 천연물중 가장 널리 알려진 부류의 물질들이다.

Alcyonarians의 diterpenoids중 가장 흔하게 발견되는 골격은 14-membered ring을 가진 cembranoids 계통이다. Cembranoids는 육상에서는 담배류의 일부 고등식물에서만 소량 추출되나 해양에서는 alcyonarians에 속하는 여러 생물 특히 soft corals의 *Alcyonium*, *Lobophytum*, *Nephthea*, *Sarcophyton* 및 *Sinularia*속과 *Eunicea*, *Lophogorgia*, *Pseudopterogorgia*등의 gorgonians에서 대단히 빈번히 추출되며 알려진 물질의 수도 이미 300을 상회하고 있다.

해양 cembranoids의 구조결정에 대한 최초의 연구는 1960년대 초와 중반사이에 Oklahoma 대학에서 시작되었으며 현재에도 전세계 여러 그룹의 중요한 연구 테마이다. 그러나 많은 자료가 축적되고 분석기기와 분석방법이 발달된 현재에도 cembranoids의 구조결정은 대단히 어려운 것으로 알려져 있는데 그 주된 이유는 cembranoids의 14-membered ring의 입체화학적 해석의 어려움에 있다. Cembranoids의 14-membered ring에는 작용기가 결합할 수 있는 위치가 여럿이다. Cembranoids의 대표적 물질인 cembrene-C(676)의 구조를 살펴 보면 4개의 이중결합이 있으며 이들 이중결합을 이루는 8개의 탄소원자 모두가 작용기의 결합에 의하여 비대칭 중심으로의 변화가 가능하며 실제로 모든 cembranoids계 천연물은 둘 혹은 그 이상의 비대칭 탄소를 갖고 있다. 뿐만 아니라 드물기는 하나 이중결합을 제외한 나머지 여섯 위치의 탄소들 또한 작용기의 결합에 의한 비대칭을 이루는 예가 발견되므로 결론적으로 cembranoids는 매우 다양한 형태의 비대칭 중심탄소를 갖고 있다.

일반적으로 유기물질의 비대칭 중심의 입체화학을 결정하는 방법은 크게 3가지



즉 NMR과 X선 결정분석 및 화학적 변환이다. 그러나 cembranoids는 이 모든 방법의 적용이 대단히 어려운데 그것은 14-membered ring의 특수한 성질 때문이다. 먼저 NMR의 proton coupling constants나 nOe의 적용을 위해서는 용액내에서 물질의 ring conformation의 변화가 적어야 한다. 그러므로 ring이 8-member이상이면 NMR실험의 적용이 어려운데 cembranoids의 14-membered ring은 conformation의 유연성이 너무나 커서 NMR자료의 적용에 의한 입체구조의 결정이 사실상 불가능하다.

X선 결정분석이 유기물질의 입체구조 결정에 있어서 가장 우수한 방법임은 잘 알려져 있으나 이 방법을 적용하기 위해서는 물질의 결정을 배양해야 한다. 그런데 일반적으로 유기물질은 conformation이 견고할 수록 결정이 잘 얻어지므로 cembranoids와 같이 conformation이 유연한 물질은 결정을 얻기가 대단히 어렵다.

마지막으로 화학적 변환은 상기의 두 방법을 적용할 수 없는 물질에 대하여 반응 경로를 명확히 아는 유기반응을 일으켜 그 결과 얻어지는 물질의 구조를 분석하여 원래 물질의 구조나 입체화학을 유추하는 방법이다. 이 방법의 적용을 위해서는 물질의 반응중심(reaction center)이 서로 가까이 위치해야 한다. 그런데 cembranoids는 그 거대한 ring size로 인하여 반응중심이 서로 멀리 떨어져 있으므로 구조의 화학적 변환 또한 극히 어렵다.

이러한 여러 이유 때문에 많은 cembranoids가 입체 화학적 접근이 없이 보고되며, 실제로 해양에서 추출된 모든 terpene계 물질중 입체화학이 없이 보고된 물질의 빈도가 가장 높은 계열로 불리운다.

Alcyonarians의 cembranoids는 작용기의 수와 새로운 고리의 형성유무에 따라 크게 두 부류 즉 간단한 cembranoids와 복잡한 cembranoids로 나눈다. 이 양자간에 명확한 구분이 있는 것은 아니나 일반적으로 germacrene-C의 골격에 alcohol, acetate, ketone, epoxide등의 작용기가 1-3개 접합된 것은 간단한 그룹, 그리고 작용기의 수가 4개 이상이거나 ether, lactone, cyclopropane등 새로운 고리를 갖고 있는 것은 복잡한 그룹으로 나눈다. 여러 그룹에서 간단한 cembranoid들과 복잡한 cembranoid들을 연결하는 가상적인 생합성적 반응경로를 추적하였으나 뚜렷한 실험결

과가 아직까지 발표된 적은 없다.

앞에서 언급한 입체구조 분석의 어려움 때문에 복잡한 그룹에 속한 cembranoids는 비교적 많은 물질의 입체화학적 구조가 알려져 있는데 비하여 간단한 물질은 7,8-epoxynephtenol(680)과 10-hydroxycembrene(682)등 수 개의 물질만이 X선 결정 구조 분석에 의하여 입체화학적 구조가 알려져 있다. 그 이유는 다음과 같다.

일반적으로 천연물의 입체화학적 구조 해석은 물질의 구조가 복잡하고 작용기의 수가 많으면 오히려 쉬운 경우가 종종 있다. 이것은 구조가 복잡한 물질일 수록 앞에서 언급한 여러 가지 입체화학적 접근이 용이해 지는 경우가 많기 때문이다. 즉 탄소 원자간의 새로운 결합이나 여러 가지 작용기의 존재는 분자의 conformation을 견고하게 하여 NMR의 해석을 용이하게 해주며 X선 분석에 필요한 결정의 배양 또한 용이하게 하여 준다. 또한 작용기의 수가 많을 수록 작용기의 화학적 변환의 가능성 또한 높아진다. 그리하여 동일 혹은 유사한 계열의 천연물에 있어서 물질의 구조가 복잡할 수록 구조결정이 용이하다는 역설이 성립하는 경우가 많은데 해양 천연물중 cembranoids는 그 전형적인 예이다.

셋 이하의 작용기를 가진 cembranoids는 alcyonarians중 soft corals로부터 빈번히 추출되며 알려진 물질의 수도 이미 100을 상회한다. 이들 cembrane alcohols, acetates, epoxides, ketones, epoxy alcohols 및 epoxy ketones의 대부분은 비대칭 중심의 입체화학에 대한 명확한 결론이 없이 보고되었고 개개 물질의 구조 또한 대단히 특이하지는 않으므로 여기서는 몇 개의 대표물질과 입체화학이 알려진 예만 살펴보기로 한다.

간단한 cembranoids의 대표적인 물질로는 4개의 이중결합을 가진 cembrene-C(676)와 그의 이중결합체인 cembrene-A(677)가 유명하다. 이들은 *Alcyonium*, *Nephthea*, *Sarcophyton*, *Sinularia*등 여러 생물에서 추출되고 이들의 이중결합에 작용기가 접합된 유도체들과 함께 추출된 예가 많으므로 cembrane 계열의 생합성적 전구물질로 추측된다.

*Nephthea*속으로부터 얻어진 epoxynephtenol acetate(678)의 전체적인 골격은 이

물질의 단계적 산화반응에 의하여 결정되었으며 이 물질의 구체적인 입체화학적 구조를 결정하기 위해서는 epoxide기의 위치와 isopropyl 결사슬이 부착되어 있는 탄소의 절대배열을 밝히는 것이 필요하다. 결국 이중결합과 epoxide기가 서로 trans 위치로 존재한다고 결정되었는데 그 이유는 이중결합이나 epoxide에 존재하는 수소들과 methyl기에 존재하는 수소들 사이에 NOE가 나타나지 않았기 때문이다. 이렇게 제시되었던 구조는 그 이후에 이루어진 X선 결정구조 분석에 의하여 확인되었다.

*Litophyton vividis*로부터 얻어진 2-hydroxynephtenol(679)의 이중결합의 위치는 가오존 분해(ozonolysis)에 의하여 결정되었다. 두 개의 alcohol기 사이의 관계는 대응하는 ketone이 retro-aldol 반응을 겪을 때 명백하게 되었다. 그러나 이 물질의 입체화학적 구조는 결정되지 않았다. 7,8-Epoxynephthenol(680), 3,4-epoxynephthenol(681) 및 10-hydroxy-cembrane(682)이 *Sarcophyton*속으로부터 다량 추출되었는데 이들의 작용기의 위치는 ozonolysis에 의하여, 그리고 입체화학적 배열은 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다.

Soft corals의 산란기중에는 이들이 산란하는 배우체들의 수가 많아서 서식처 주변의 바다가 진해질 정도이기 때문에 알이 많이 채집될 수 있다. *Sarcophyton*속에서 추출된 3,4-epoxynephthenol(681)은 *Lobophytum microlobulatum*의 알에서도 추출되었는데 soft coral이 산란하고 난 후의 조직세포에서는 발견되지 않았다.

넷 이상의 작용기를 가진 복잡한 cembranoids중 가장 널리 알려진 것은 C-2와 C-16 사이에 oxygen bridge가 형성된 cyclic ethers나 lactones이다. 이들은 그 생물학적 분포가 넓고 어류독성, 세포독성, 소염효과등 생리활성도를 가진 경우가 많아 오랜 기간 집중적으로 연구가 되어왔다. 이들 cembrane lactones나 ethers의 구조결정에 있어서 특히 어려운 점은 14-membered ring과 5-membered ring의 접합부분 즉 C-1과 C-2(혹은 C-14)의 상대적 입체배열의 결정이다. 현재까지 알려진 결과로는 이 부분의 해석에는 X선 결정분석을 제외한 기타의 방법 특히 NMR의 proton coupling constant를 이용한 입체배열의 결정은 정확하지 못하며 nOe의 해석도 완벽하지 못함이 밝혀져서 분광자료의 해석에만 의하여 제시된 구조는 상당수가 후에 수정되었다.

*Sarcophyton*속으로부터 분리된 dihydrofuran(683)은 구조결정의 어려움을 나타내는 대표적인 물질이다. 이 물질은 Kashman 그룹에 의하여 액체상태로 분리되었다. Kashman은 C-2의 입체화학적 구조가 다른 2개의 이성체로 표현했으나 단지 한 이성체에 대해서만 광회전( $[\alpha]_D +40$ )값을 보고했다. Tursch는 *S. trocheliophorum*으로부터 'sarcophytoxide( $[\alpha]_D -137$ )'라고 명명한 액체상태의 물질을 얻었으며 dihydrofuran(683)과 동일한 구조를 제시하였으나 자세한 분광 데이터를 보고하지 않았다. 이 물질의 올바른 입체화학적 구조와 광회전도는 현재까지 알려져 있지 않다.

*Sarcophyton glaucum*에서 얻어진 sarcophytonin A(684)는 지금까지 보고된 cembranoid dihydrofurans중에 가장 간단한 것이다. *S. glaucum*에서 얻어진 강력한 어류독성 물질 sarcoglaucol(685)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. 이 물질은 C-19이 산화되어 methyl ester를 이룬 특이한 물질이다. 분광 데이터의 미세한 차이에도 불구하고 이 물질은 Kazlauskas등이 *Sarcophyton* sp.에서 분리한 물질과 동일한 것으로 여겨진다.

*Sarcophyton*속의 미확인 종으로부터 분리된 16-deoxosarcophine(686)은 광산화(photo-oxidation) 반응에 의하여 *S. glaucum*으로부터 추출된 sarcophine(687)으로 변환한다. 이 두 물질의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. 16-Deoxosarcophine은 토끼의 대동맥(aorta)에 대해 칼슘 길항작용(antagonist activity)을 보이며 또 격리된 쥐의 반가로막(hemidiaphragm)에 존재하는 골격근육에 직접적인 자극을 주어 수축시키는 효과를 보인다는 사실이 발견되었다. *S. ehrenbergi*로부터 16-deoxosarcophine(686)(m.p 72-73 °C;  $[\alpha]_D +130$ )의 광학 이성체로 여겨지는 결정물질(m.p 79-81 °C;  $[\alpha]_D -191^\circ$ )이 추출되었다는 보고가 있었으나 확인되지는 않았다.

South China Sea에서 채집한 *Sarcophyton decaryi*의 대사물질인 sarcophinone(688)의 X선 결정구조 분석에 의한 연구결과가 보고되었다. 이 물질은 C-1, C-2의 접합부분이 cis로 되어 있으며 epoxide의 산화에 의한 것으로 추측되는 C-7 ketone을 갖고 있다.

Cembranoid dihydrofurans는 C-2에서 고리화 반응이 일어나나 cembranoid  $\gamma$ -lactones는 C-2뿐만 아니라 C-14에서도 고리화가 일어난다. 가장 간단한 lactone들은 cis-isomer인 (689)와 trans-isomer인 (690)이다. 이들의 구조에 대한 수정작업은 cembranoid lactones의 입체화학적 접근의 어려움을 나타내는 좋은 예이다. J. C. Coll등은 *Lobophytum michaelae*로부터 분리한 (689)의 구조를 coupling constant( $J_{1,2}=7.5$  Hz)에 의하여 입체화학적 구조가 cis-isomer임을 제안하였으나 이후에 그들 스스로 이전에 제안한 cis 구조를 trans로 수정하였다. 하지만 처음에 제안했던 구조가 정확했으며 이 사실은 합성에 의하여 확인되어 입체구조가 재수정되었다. cis-Isomer(689) 및 trans-isomer(690)는 후에 다른 soft coral인 *Sinularia mayi*로부터 cis는 주대사물질로, trans는 부대사물질로 발견되었다.

*Lobophytum cristagalli*로부터 얻어진 lobophytolide(691)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 얻어 졌다. 또한 Sri Lanka에서 채집한 *Lobophytum cristagalli*의 시료로부터 (7E,11E,1R,2S,3R,4R,14S)-14-acetoxy-3,4-epoxycembra-7,11,15-trien-17,2-olide(692)와 대응하는 alcohol(693)이 분리되었다. 이들의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었으며 절대배열은 Horeau의 방법에 의하여 밝혀 졌다.

Lobolide(694)는 1977년에 처음으로 *Lobophytum*속(후에 *Lobophytum crassum*으로 확인됨)으로부터 분리된 어류독성 물질이다. 그 당시에 제안된 구조는 최근 X선 결정구조 분석에 의하여 확인되었으나 자세한 내용은 발표되지 않았다. 같은 종의 시료로부터 lobolide 뿐만 아니라 13-hydroxylobolide의 두 이성체들인 (695)과 (696)이 분리되었다. 두 이성체들의 산화 생성물이 C-13에 존재하는 입체화학적 구조의 차이점을 나타내어 줌에도 불구하고 후에 발표된 종설논문(review)에만 이성체들에 대한 구분이 표시되어 있다. *L. crassum*의 소수대사물질들인 (697), (698) 및 (699)가 최근에 보고되었다. Indonesia에서 채집한 *L. crassum*의 시료로부터 얻어진 어류독성 cembranoid인 crassolide(700)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다.

*Lobophytum*속으로부터  $\alpha$ -keto-epoxide(701)와 생합성적으로 (701)의 epoxide 고리가 축소된 것으로 여겨 지는 특이한 13-membered hydroxy-ketone(702)이 분리되었

으며, 이 물질들의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. Hydroxy-ketone (702)은 *L. pauciflorum*에서도 발견되었으며 분광 데이터와 화학적 방법에 의하여 그 구조가 결정되었다. 이 물질은 또 중국에서 채집한 *Lobophytum*속에서도 발견되었다.

Denticulatolide(703)는 그 구조 내에 6-membered cyclic peroxide 부분을 가지고 있는 *Lobophytum denticulatum*의 어류독성 성분이다. Denticulatolide의 구조는 이 물질에 methanol을 첨가시켜 형성된 생성물의 X선 결정구조 분석에 의하여 밝혀졌으며 분자역학을 이용한 계산에 의해서 가장 안정한 형태(conformation)가 결정되었다. 이 물질의 절대배열은 p-bromobenzoate 유도체의 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. 이 물질은 lobophytolide type의 전구물질의 C-11, C-12 이중결합에 산소가 ene 반응에 의하여 결합한 후 생성된 hydroperoxide가 C-7, C-8 epoxide와 반응한 결과물질로 생각되나 확인된 것은 아니다. *L. microlobulatum*의 조직세포와 알에서 상당한 양의 decaryiol(704)과 decaryiol acetate(705)가 발견되었다. Decaryiol은 이전에 다른 soft coral인 *Sarcophyton decaryi*로부터 처음 추출되었다. 이 물질의 특이한 6-membered ether ring은 15-hydroxy기와 3,4-epoxy기를 가진 전구물질의 내부반응에 의해서 형성된 것으로 추측된다.

*Efflatounaria variabilis*와 미확인된 *Efflatounaria*속으로부터 서로 이성체 관계의 cembranoid 유도체들인 (1R,2R,3E,7R,8R,11E)-7,8-epoxycembra-3,11,15-trien-16,2-olide(706)과 (1R,2S,3E,7S,8S,11E)-7,8-epoxycembra-3,11,15-trien-16,2-olide (707)가 각각 분리되었다. (707)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었으며 각 cembranoid의 절대배열은 알려진 화합물과 화학적 상호관계에 의하여 결정되었다.

Mayolide A(708)는 soft coral *Sinularia mayi*로부터 분리된 특이한 secocembranoid이다. 이 물질의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었으며 이 물질의 거울상 이성체가 입체 선택적 방법에 의하여 합성되었다. 이 물질의 C-12, C-13 결합은 epoxide나 diol 형태의 전구물질이 산화되는 과정에서 끊어진 것으로 추측된다.

Soft corals로부터 위에서 언급한 5-membered lactones 뿐만 아니라 다수의 6-

혹은 7-membered lactones가 추출되었다. *Sinularia flexibilis*에서 발견된 두 개의  $\delta$ -lactones인 sinularin(709)과 dihydrosinularin(710)은 항종양 효과를 보인다. 이 물질들의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. 같은 생물로부터 동일한 물질들이 flexibilide와 dihydroflexibilide라는 이름으로 분리된 사실이 보고되었으나 거기에 제시된 입체화학적 구조는 모든 산소원자가 고리의 같은 면에 존재하는 것으로 묘사하고 있기 때문에 부정확한 것으로 생각된다. Sinularin과 dihydrosinularin라는 명칭이 flexibilide와 dihydroflexibilide에 대해서 우선권을 가진다. Sinularin(709)의  $^{13}\text{C}$  NMR에 대한 연구도 발표되었다. *Sinularia flexibilis*로부터 얻어진 sinulariolide(711)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었으나 절대배열은 확인되지 않았다. 11-*epi*-Sinulariolide(712)와 8,11-epoxy 유도체(713)가 최근에 *Sinularia notanda*의 부대사물질로 분리되었다.

다섯 개의 새로운 nor-cembranolides(714)-(718)가 Palau에서 채집한 *Sinularia* 속의 여러 종들로부터 분리되었다. 이들은 두 개의 5각형 즉 cyclic ether와 lactone을 보유하고 있으며 C-18 methyl기를 잃어 버린 nor-diterpenoids인데 구조상 대단히 특이한 점은 C-18이 원래 결합되어 있던 위치인 C-4가 nor-diterpenoids 형성시 일어나는 일반적 현상인 산화와는 반대로 수소로 환원되어 있다는 점이다. *Sinularia querciformis*는 (717)과 (718), *S. inelegans*는 (714)와 (716), *S. numerosa*와 *Sinularia*속의 새로운 한 종은 (715)를 함유하고 있다. 또한 (718)은 Guam에서 채집된 *S. leptoclados*와 *S. foeta*, *S. gyrosa*등으로부터 추출되었다. (715), (716) 및 (718)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다.

Soft coral *Pachyclavularia violacea*로부터 furano-cembranoids인 pachyclavulariadiol(719), monoacetate(720) 및 diacetate(721)가 분리되었다. Pachyclavulariadiol의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. 유사한 생물인 *Clavularia violacea*로부터 새로운 cembranoid ether인 pachyclavularolide (722)가 얻어졌다. 이 물질의 구조와 형태(conformation)는 분자역학 계산과 함께 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다.

Australia에서 채집한 *Cespitularia*속으로부터 새로운 탄소골격을 갖는 두 개의 diterpenes인 (723)과 (724)가 얻어 졌으며 (723)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. 이들의 새로운 5,11-bicyclic skeleton은 3,4,7,8-diepoxyembrene 타입의 전구물질이 산성조건하에서 epoxides의 ring opening이 일어나는 과정에서 형성된 것으로 추측된다.

*Sarcophyton*속들로부터 C-20과 C-8이 연결된 7각형의 lactone 고리를 가진 cembranoid 유도체들이 분리되었다. *Sarcophyton glaucum*에서 분리된 emblide(725)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. 구조적으로 밀접하게 관련이 있는 두 개의 cembranoid들인 (726)과 (727)가 오스트레일리아에서 채집한 *S. glaucum*의 시료로부터 분리되었다. 이 물질들중에 ketone인 (727)은 sarcophytolide라는 이름으로 *Sarcophyta elegans*(이 종에 붙여진 이름은 틀린 것으로 여겨짐)에서 분리되었다. *S. elegans*으로부터 분리된 두 번째 대사물질인 ketoemblide(728)은 sodium borohydride로 환원시킨 후에 acetylation을 시키면 알려진 대사물질인 emblide(725)로 바뀐다.

South China Sea에서 채집한 *Sarcophyton tortuosum*의 시료는 4중고리 tetraterpenoid인 methyl isosartortuoate(729)가 분리되었으며 그 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. 이 물질은 두 개의 다른 cembranoids가 Diels-Alder 첨가 반응에 의하여 생성된 것처럼 보이나 동일한 생물체내에 작용기가 전혀 다른 두 cembranoids가 함께 존재한다는 점에서 대단히 흥미 있는 물질이다.

Soft corals 뿐만 아니라 gorgonians 또한 다수의 cembranoids 특히 cembrane lactones를 함유하고 있다. Gorgonians에서 추출된 lactones는 C-1과 C-2(혹은 C-14)의 상대배열이 모두 cis라는 점에서 soft corals에서 추출된 유사한 물질과 구분된다. Gorgonians로부터 추출된 cembranoid lactones중에 대부분은 여러 종류의 생물검정(bioassay)에서 독성을 나타 낸다. 먼저 *Pseudoplexaura*속으로부터 분리된 crassin acetate(730)는 다른 cembranoid 대사물질들과는 달리 예외적으로 독성이 강한 대사물질이다. *P. porosa*로부터 항암효과를 보이는 (±)-crassin(731)이 분리되었는데 이 물질은 titanium을 이용한 pinacol 짝지움 반응에 의해서 14각형 고리를 형성함으로써 합



성되었다.

*Eunicea mammosa*의 주대사물질은 채집지역에 따라 달라지므로 화학분류학의 중요한 지표로 이용되고 있다. Bimini에서 채집한 종으로부터는 eunicin(732)이 분리되었으며 Jamaica에서 채집한 종에서는 jeunicin(733)이 분리되었다. Eunicin(732)의  $^{13}\text{C}$  NMR은 2D  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  chemical-shift correlation에 의해서 결정되었다. *E. palmeri*에서 유사한 물질인 eupalmerin acetate(734)가 분리되었다. *E. succinea*의 대사물질로 얻어진 12,13-di-epi-eupalmerin(735)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. (735)는 eunicin(732)과 jeunicin(733)의 생합성적 선구물질로서 이 물질들과 동일한 입체화학적 구조를 갖는다. Lactone은 아니지만 대단히 잘 알려진 gorgonian cembranoid인 asperdiol(736)는 *E. asperula*와 *E. tourneforti*에서 발견되는 항종양 물질이다. 이 물질의 X선 결정구조 분석,  $^{13}\text{C}$  NMR 분광 데이터 분석 및 합성에 관한 두 가지 연구논문이 보고되었다.

위에서 언급한 여러 가지 간단하거나 복잡한 cembranoids 이외에도 alcyonarians에서 분리된 이 계열의 물질에는 몇 가지 대단히 중요한 소그룹이 있다. 이들은 일반적으로 여러 개의 작용기와 비대칭 중심을 갖고 있으며 여러 위치의 탄소가 산화반응을 일으켜 셋 혹은 그 이상의 고리를 이루고 있다. 이들은 크게 pukalide-lophotoxin 등의 furanocembranes와 pseudopterolide-kallolides 등의 pseudopteranes로 나뉜다.

적도에 서식하는 soft coral들이 상당히 많은 양의 cembranoids(>1%)를 함유하는데 비하여 Hawaii에 서식하는 soft coral인 *Sinularia abrupta*로부터 얻어진 항암물질 pukalide(737)의 함량은 0.05%도 되지 않는다. 이 물질의 구조는 분광 데이터 분석과 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. Pukalide는 C-3, C-6 furan과 C-10, C-20 lactone을 갖고 있는데 이들 작용기나 이들로부터 유래된 작용기는 모든 pukalide 계열의 물질에 공통적으로 존재하며 이 계열 물질의 강력한 생리활성도의 원인으로 추측된다. 오스트레일리아에서 채집한 soft coral *Sinularia polydactyla*에서 pukalide(737)와 함께 trisepoxide(739)가 분리되었다. 대보초(Great Barrier Reef)에서 발견된 5종의 *Sinularia*속의 알로부터 각각의 종에 따라 epoxy-pukalide(738)이나

pukalide(737) 혹은 두 가지 성분이 모두 분리되었다. 또한 pukalide는 여러 종류의 *Lophogorgia*속으로부터 추출된 바 있다.

유명한 신경독인 lophotoxin(740)이 *Lophogorgia*속의 네 종 즉 *L. alba*, *L. chilensis*, *L. cuspidata* 및 *L. rigida*로부터 분리되었다. 이 물질의 구조는 분광 데이터 분석과 이 gorgonian들의 부대사물질인 pukalide (737)와의 상호변환에 의하여 확인되었으며 신경근육에 독성을 가지는 이 물질의 약리학적인 작용이 자세하게 연구되었다. Lophotoxin은 신경세포의 기본이 되는 두 개의 agonist sites중의 하나에 우선적으로 결합하여 nicotinic acetylcholine receptor를 비가역적으로 비활성화 시킨다. 이러한 성질을 이용하여 lophotoxin은 현재 Alzheimer병의 치료를 위한 연구용 시약으로 이용되고 있다.

지중해의 soft coral인 *Alcyonium coralloides*로부터 coralloidolides A(741)와 B(742)가 분리되었다. 이 물질들의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. Caribbean Sea에 서식하는 *Pseudopterogorgia*속은 군체내의 위치에 따라 화학방어에 이용하는 화학물질의 농도가 차이가 난다. *P. bipinnata*로부터 항암효과를 보이는 bipinnatins A(743)-C(745)가 분리되었으며 이 물질들의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다.

Pseudopterane 골격은 cembrane의 C-6과 C-7 사이의 결합이 끊어지면서 14-membered ring이 축합된 것으로 추측되는 diisopropyl기를 가진 12-membered ring skeleton이다. Pukalide 계열의 물질과 pseudopteranes간의 작용기의 동일 내지 유사성은 이 두 골격간의 생합성적 상관관계가 대단히 긴밀함을 나타낸다. 항암효과를 보이는 Pseudopterolide(746)는 *Pseudopterogorgia acerosa*로부터 분리된 물질이다. 이 물질은 유도체의 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. Carib해에서 채집된 *Pseudopterogorgia kallos*로부터 4개의 새로운 pseudopteran 유도체들 즉 kallolide A(747), kallolide A acetate(748), kallolide B(749) 및 kallolide C(750)가 분리되었다. Kallolide A acetate의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었으며 다른 kallolide들은 분광 데이터 분석과 화학적 상호변환에 의하여 결정되었다. 주대사물질

인 kallolide A는 강력한 소염효과를 보인다.

Cembrane과 pseudopterane diterpenes가 soft coral *Gersemia rubiformis*로부터 함께 분리되었다. 이 사실은 이 두 골격간의 상호변환이 동일한 생물의 체내에서 생합성적 반응에 의하여 일어난다는 것을 의미한다. Kallolide C와 유사한 gersmolide(751)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었으며 rubifolide(752)와 epilophodione(753)의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. 자리옮김의 결과로 형성된 cyclopropane 골격을 가진 특이한 diterpene인 gersolide(754) 역시 같은 종으로부터 분리되었으며 이 물질의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. 또한 태평양 연안에서 채집한 *Gersemia rubiformis*의 시료로부터 새로운 pseudopterane diterpenoids인 isogersmolides A(755)와 B(756)가 얻어졌다. 이 물질들의 구조는 분광 데이터 분석과 화학적 상호변환에 의해서 결정되었다.

Caribbean Sea에 서식하는 gorgonian *Eunicea calyculata*로부터 해양생물에서는 유일하게 cubitane 탄소골격을 가진 calyculones A(757), B(758) 및 C(759)가 얻어졌다. Pseudopterane과 마찬가지로 이 골격 역시 cembranoids가 축합된 것으로 추측되는 diisopropyl 12-membered ring을 가지고 있다. Calyculone A(757)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었으며 calyculones B(758)와 C(759)의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. 최근 동일한 *E. calyculata*로부터 작용기가 유사한 cembrenes와 cubitenes가 함께 얻어졌다. 광반응에 의하여 이들 천연 cembrenes를 cubitenes로 변환시키는데 성공하였다. 이 실험에 의하여 오랜 기간 가설로만 존재하였던 cubitane골격의 생합성적 기원이 밝혀졌으며 다른 축합골격인 pseudopterane 역시 cembrane으로부터 기원하였다는 이론에 대한 간접적 증거가 얻어졌다.

Cembranes 이외에도 많은 골격의 diterpenoids가 alcyonarians로부터 추출되었다. 이들중 일부는 다른 해양생물에서도 추출된 바 있으나 상당수는 전혀 새로운 골격이거나 적어도 해양생물중에서는 alcyonarians에서만 추출됨으로 천연물 화학적인 측면에서 대단히 중요하다.

먼저 briaranes는 6,10-bicycle로 이루어진 새로운 골격이다. 이 계열의

diterpenoids는 terminal isopropyl기가 lactone 혹은 furan ring을 이루고 있으며 여러 개의 작용기를 갖고 있는 산화가 많이 된 물질들이다. 다른 alcyonarians의 diterpenoids와는 달리 이들의 대다수는 C-6에 염소원자를 갖고 있으며 세포독성, 항바이러스, 부착생물 억제, 포식억제등 다양한 생리활성 효과를 갖고 있어서 많은 흥미를 끌고 있다. 이들은 처음 Caribbean Sea의 gorgonian *Briareum*속으로부터 추출되었으나 다른 gorgonians, soft corals, sea pens, sea pansy등으로부터 계속적으로 추출되고 있으며 알려진 물질의 수도 50에 근접하고 있다.

이 계열에 속하는 최초의 물질은 gorgonian *Briareum asbestinum*으로부터 추출된 briarein-A(760)이다. 이 물질의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 다섯 개의 acetyl기와 하나의 hydroxyl기를 가진 대단히 많이 산화된 chloroditerpene lactone임이 밝혀졌다. Bermuda에서 채집된 *Briareum polyanthes*의 시료로부터 염소원자를 가진 3개의 diterpenes인 briantheins X(761)-Z(763)가 분리되었다. 메뚜기(grasshopper)에 독성을 가진 brianthein Y(762)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다.

단 하나의 sesquiterpene(660)을 제외하고 sea pens(Pennatulacea목)로부터 추출된 terpenoids는 모두 briarane 계열의 물질들이다. 북대평양에서 발견되는 sea plume *Ptilosarcus gurneyi*로부터 약간의 독성을 띄는 ptilosarcone(764)이 미량으로 얻어졌다. 이 물질은 극성용매에서 분해되어 비독성 물질로 바뀐다. *Stylatula elongata*과 유사한 *Stylatula*속으로부터 stylatulide(765)가 얻어졌으며 이 물질은 copepod 유충에 독성을 보인다. Stylatulide의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다.

태평양에 서식하는 soft coral *Minabea*속으로부터 briarane 골격을 갖는 minabeins 1-3(766)-(768)이 발견되었으며 이 물질들의 구조와 상대배열은 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. South China Sea에서 채집한 gorgonian *Junceella fragilis*의 시료로부터 새로운 briarane diterpenoids인 junceollolides A(769)-B(770)가 분리되었다. 소염효과를 보이는 이 물질들의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. 또한 동일한 시료로부터 예전에 *Plexaureides praelonga*로부터 추출되었던 소염, 항바이러스 물질인 praeolide(771)가 함께 분리되었다.

Sea pansy(Pennatulacea) *Renilla reniformis*로부터 briarane diterpenes인 renillafoulin A(772)-C(774)가 분리되었다. 이 물질들은 따개비(barnacle) *Balanus amphitrite amphitrite*의 유충이 정착하는 것을 억제한다( $EC_{50}=0.02-0.2 \mu\text{g cm}^{-1}$ ). Renillafoulin C(774)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었으며 renillafoulin A와 B의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다.

Caribbean Sea의 gorgonian *Erythropodium caribaeorum*으로부터 얻어진 erythrolides A(775)와 B(776)는 octocorals에서 추출된 briarane계 대사물질들중에서 가장 흥미 있는 물질들이다. 새로운 tetracyclic skeleton을 가진 erythrolides A의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정된 반면에 erythrolides B의 구조는 일차적으로 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었고 광반응에 의하여 (776)이 (775)로 바뀐다는 사실에 의하여 확인되었다. 이 광반응의 메카니즘은 di- $\pi$ -methane rearrangement에 의해 일어난 것으로 여겨 진다. 이 실험은 해양동물의 체내에서 광반응이 일어나는 것을 증명한 드문 예이다.

Briaranes에 대한 연구가 계속됨에 따라 염소를 함유하지 않은 briaranes 또한 여러 생물로부터 추출되었다. Sea pen *Scytalium tentaculatum*의 대사물질들 (777)-(779)는 모두 염소를 내포하지 않는 briaranes이다. 이 물질들중의 2개는 보통 발견되는  $\gamma$ -lactone 고리 대신에 furan 고리를 가지고 있다. 이 물질들의 구조는 분광 데이터 분석과 화학분해에 의하여 결정되었다. C-2의 위치에 제시된  $\beta$  배열 (configuration)은  $^1\text{H NMR}$  데이터에 의해서만 결정되었다. *S. tentaculatum*의 조추출물들(crude extracts)은 격리된 기니아 피그(guinea-pig)의 염통방(atrium)에 강한 활성도를 보이는 것으로 보고되었으나 효과를 보이는 활성물질들의 구조에 대해서는 언급되지 않았으므로 이 생리활성 효과가 briaranes에 기인한 것인지는 확실하지 않다. 또한 gorgonian *Briareum polyanthes*로부터 분리된 briarane인 W(780)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하면 sea pen *Scytalium tentaculatum*의 대사물질들과 아주 유사하다.

Alcyonarians의 diterpenoids중 briaranes와 마찬가지로 6,10-bicyclic skeleton을

가진 것은 eunicelline-cladiellin 계열과 asbestinins이다. 그러나 이들의 골격은 isopropyl group이 6-membered ring에 결합되어 있다는 점에서 10-membered ring에 isopropyl group이 결합된 briaranes와 구별된다. Eunicellin-cladiellin 계열의 최초의 물질인 3중고리 diterpene eunicellin(781)은 gorgonian *Eunicella stricta*로부터 분리되었으며 브롬화 유도체의 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. 이 물질은 10-membered ring 내부에 5-membered ether linkage를 갖고 있는데 후에 이 계열의 거의 대부분의 물질이 공통된 위치에 ether linkage를 갖고 있음이 밝혀 졌다. Enewetak에서 채집한 Soft coral *Sclerophytum capitalis*로부터 얻어진 cytotoxic diterpenes인 sclerophytins A(782)와 B(783)의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다.

Cladiellin(784)과 acetoxycladiellin(785)은 soft coral *Cladiella*속으로부터 분리된 대사물질로서 eunicellin(781)과 동일한 골격을 갖고 있다. Cladiellin의 구조는 먼저 이 물질의 m-chlorobenzoate 유도체를 만든 후에 이 유도체의 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. 태평양에 채집한 *Cladiella*속의 시료로부터 관련된 대사물질(736)이 보고되었다. Red Sea에 서식하는 gorgonian *Muricella*속은 구조적으로 cladiellin에 유사한 대사물질 ophirin(787)을 포함하고 있다. 일본에서 채집한 gorgonian *Astrogorgia* sp.로부터 ophirin(787)과 함께 astrogorgin(788)이 분리되었으며 ophirin이 불가사리 수정란의 세포분열을 억제함을 발견하였다.

*Sinularia flexibilis*로부터 cladiellane 골격을 갖는 diterpene인 alcyonin(789)이 분리되었으며 이 물질의 구조는 분광 데이터 분석과 화학적 방법에 의하여 결정되었다. 오스트레일리아에서 채집한 soft coral *Alcyonium molle*로부터 cladiellin 골격을 가진 대단히 많이 산화된 diterpene(790)이 분리되었으며 이 물질의 구조와 절대배열은 각각 분광 데이터 분석과 Horeau의 방법에 의하여 결정되었다. 대보초(Great Barrier Reef)에서 채집한 *Briareum*속으로부터 cladiellin diterpenes(791)과 (792) 그리고 특이한 3중고리 diterpene(793)이 얻어 졌다. 이 diterpene의 특이한 골격은 cladiellin의 10-membered ring의 고리화 반응이 더욱 진행되어 6,6-bicycle로 변한 것

으로 추측된다.

지중해에서 채집한 stolonifer *Sarcodictyon roseum*으로부터 N-methylurocanic acid의 ester 형태로 존재하는 diterpenoids(794)-(799)가 얻어졌다. 이들은 cladiellins에서 흔히 발견되는 C-6, C-13 ether 대신에 C-8, C-11 ether를 보유하고 있으며 C-11에 hydroxyl기가 결합된 hemiketals이다. Sarcodictyins A(794), B(795), C(796), D(797), E(798) 및 F(799)의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었으며 절대배율은 Horeau의 방법에 의하여 밝혀졌다.

*Briareum asbestinum*으로부터 얻어진 asbestinins는 불규칙적인 diterpenoids로서 eunicin-cladiellinophurin 골격을 형성하는 6각형 고리의 methyl기가 1,2-migration에 의하여 옮겨짐으로써 형성된다. Belize에서 채집한 *B. asbestinum*의 시료로부터 asbestinins 1-5(800)-(804)와 asbestinin diol(805)이 얻어졌다. 반면에 Honduras에서 채집한 시료에서는 asbestinins 2-5(801)-(804)가 얻어졌다. Honduras에서 채집한 다른 *B. asbestinum*의 시료로부터 asbestinin epoxide(806)와 asbestinin-5-actate(807)가 추출되었다.

Alcyonarians의 diterpenoids중에는 갈조류의 천연물과 동일 혹은 유사한 골격을 가진 물질이 다수 있다. 이들은 크게 xenicane, dolabellane 및 extended sesquiterpene 계열로 나누어진다. 비록 이들 diterpenoids가 갈조류의 천연물과 동일한 탄소골격을 갖고 있기는 하나 작용기의 분포가 전혀 다르고 생물간에 먹이사슬의 연관이 전혀 없으므로 이들은 alcyonarians의 고유한 천연물임이 분명하다.

먼저 xenicane 계열에는 xenicane, xeniaphyllane 및 degraded xenicane 골격이 포함된다. Xenicane은 soft coral *Xenia*속으로부터 처음 추출된 9-membered monocyclic skeleton이다. 이들은 공통적으로 side chain이 산화되어 결합된 6-membered cyclic ether를 갖고 있으므로 대단히 안정된 6,9-bicyclic ring system을 형성하고 있다. 이 계열의 최초의 물질인 xenicin(808)은 *Xenia elongata*로부터 분리되었으며 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. 연속적으로 9-desacetoxyxenicin(809)가 *Xenia crassa*로부터 그리고 13-epi-desacetylxenicin(810),

isoxeniolide A(811) 및 7,8-oxido- isoxeniolide A(812)가 *Xenia novae-britanniae*로부터 얻어졌다. (810)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었으며 다른 것들은 분광 데이터 분석에 의하여 밝혀 졌다.

*Xenia membranacea*로부터 새로운 Xenicane 유도체들인 havannahine(813)과 deoxyhavannahine(814)이 추출되었다. Havannahine의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었으며 deoxyhavannahine의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 밝혀 졌다. *X. membranacea*의 또 다른 시료로부터 chlorine을 가진 xenicanes havannachlorhydrine-11(19)(815), havannadichlorhydrine-7(18),11(9)(816), havannachlorhydrine-7(18)(817) 및 13-desacetylhavannachlorhydrine-11(19)(818)이 발견되었다. 이들은 epoxide가 chloride의 공격에 의하여 끊어진 chlorohydrin기를 보유하고 있다. 이 물질들의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 구조가 결정된 유도체와의 분광자료의 비교에 의하여 결정되었다.

*Xenia viridis*는 side chain이 7각형 ether 고리를 이룬 아주 특이한 3중고리 xenicane(819)을 포함하고 있다. *Stolonifer Anthelia edmondsoni*로부터 2개의 새로운 xenicane diterpenes가 발견되었다. Waixenicin B(821)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었으며 waixenicin A(820)의 구조는 비대칭 탄소 하나를 제외하고는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. 일본에서 채집한 4종류의 *Acalycigorgia*속으로부터 allene기를 가진 ginamallene(822)이 분리되었다. 이 물질은 xenicane의 terminal methyl기가 떨어져 나간 norditerpenoid이다.

Xeniaphyllanes는 육상식물에서 발견되는 sesquiterpenoids인 caryophyllanes와 유사한 4,9-bicyclic diterpenoids이다. 그러나 생합성적 기원은 서로 달라 xeniaphyllanes는 xenicane 선구물질의 6-membered ether ring이 축합되어 이루어진 것으로 추측된다. *Xenia macrospiculata*의 대사물질인 xeniaphyllenol(823)의 구조는 이 물질의 분광 데이터 특히 <sup>13</sup>C NMR 데이터와 caryophyllene의 데이터를 비교함으로써 결정되었다. 다른 *X. macrospiculata*에서 (823)과 함께 (824) 및 (825)가 분리되었다. 최근에 *Xenia obscuronata* 및 *X. lilielae*로부터 xeniaphyllanes(823)-(824)가



분리되었고 *Nephethea chabroli*로부터 xeniaphyllane인 (826)과 (827)이 얻어 졌다. (827)는 전구물질인 (826)이 chloride의 공격을 받아 변형된 물질로 추측된다.

Red Sea에 서식하는 soft coral *Anthelia glauca*로부터 두 개의 특이한 pentacyclic C<sub>24</sub> acetoacetylated diterpenes인 antheniolides A(828)와 B(829)가 추출되었다. 이 물질들의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었으나 후에 X선 분석에 의하여 수정되었다. Xeniaphyllane 골격으로부터 이 물질이 유래된 생합성적 경로가 제시되었다.

*Efflatounaria*속의 여러 종들로부터 xenicane 유도체들의 분해산물로 여겨 지는 대사물질들이 분리되었다. *Efflatounaria*속의 한 종이 diacetate(830)를 포함하고 있는 반면에 이와 관련된 두 종의 생물은 acetoxy-ketone(831)과 diacetoxy-ketone(832)을 각각 포함하고 있다. 이 물질들은 xenicane 선구물질의 6-와 9-membered rings가 함께 끊어진 뒤 두 개의 6-membered rings로 재결합하여 형성된 것처럼 보인다. 이들과 아주 유사한 구조를 가진 alcyonide(833)가 *Alcyonium*속으로부터 분리되었다고 발표되었으나 이 종은 *Alcyonium*이 아니라 *Efflatounaria*로 여겨 진다. 이 물질의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. *Efflatounaria*속으로부터 얻어진 새로운 골격을 가진 diol(834)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. 이 물질은 xenicane 선구물질의 side chain이 새로운 탄소고리를 형성함으로써 생성된 것처럼 보인다.

Xenicanes와 마찬가지로 dolabellane 계열의 diterpenoids 또한 alcyonarians로부터 빈번히 추출되는 물질들이다. 이들은 분포가 대단히 넓어 soft corals, gorgonians, stolonifers 등에서 고르게 추출된다. Dolabellane 계열에는 dolabellanes와 함께 dolastanes, neodolabellanes등이 포함되는데 이들은 dolabellane 골격에서 파생된 유도체들이다.

Papua-New Guinea에서 채집한 *Clavularia inflata*는 3개의 dolastanes 즉 4 $\beta$ -hydroxycavulara-1(15),17-diene(835), 3 $\alpha$ ,4 $\beta$ -dihydroxycavulara-1(15),17-diene(836) 및 1 $\alpha$ ,4 $\beta$ -dihydroxycavular-17-ene(837)을 함유하고 있다. Dolastanes는 dolabellane의

11-membered ring 내부의 고리화 반응이 진행되어 형성된 6,6,5-tricyclic skeleton이다. 1 $\alpha$ ,4 $\beta$ -Dihydroxyclovular-17-ene (837)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었으며 (835)와 (836)의 구조는 (837)과의 상호변환에 의하여 밝혀 졌다.

오스트레일리아에서 채집한 *Clavularia inflata*의 시료는 (836)과 함께 예전에 soft corals인 *Cespitularia*와 *Efflatounaria*속에서 주대사물질로 발견되었던 neodolabellane(838)을 포함하였다. (838)의 구조는 처음에 발표된 논문에서는 제시되지 않았지만 후에 X선 결정구조 분석에 의하여 alcohol(839)의 epimer인 것으로 확인되었다.

*Stolonifer Clavularia koellikeri*의 대사물질인 neodolabelline(840)의 구조는 대응하는 1,14-dibromide의 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. Neodolabelline의 골격은 dolabellane 골격에서 C-1의 methyl기가 C-10으로 이동하여 형성된다. 오스트레일리아에서 채집한 soft coral *Cespitularia*속으로부터 4,5-deoxyneodolabelline [=4,5-desepoxy-4,5-didehydroneodolabelline](841)이 추출되었다. Zinc-copper로 neodolabelline(840)를 환원시키면 (841)이 생성된다.

일본에서 발견되는 *Clavularia*속으로부터 항암효과를 보이는 stolonidiol(842), acetate(843) 및 claenone(844)이 추출되었다. 이 물질들의 구조는 분광 데이터 분석과 유도체의 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. 관련된 diterpene(845)이 중국에서 발견되는 *Clavularia*속으로부터 얻어졌다. 이 물질은 terminal isopropyl과 11-membered ring이 결합된 cyclic ether이다. Gorgonian *Eunicea calyculata*로부터 dolabellane 골격을 가진 대사물질들(846)-(847)이 얻어졌다.

Extended sesquiterpene 계열 즉 sesquiterpene 골격에 1 isoprene unit가 덧붙여진 형태의 diterpenoids 또한 alcyonarians 특히 soft corals *Nephthea*, *Xenia*, *Lobophytum*속 그리고 gorgonian *Eunicea*속으로부터 빈번히 추출된다. *Nephthea*속의 대사물질인 (848)의 구조는 sesquiterpene selinene과 관련 깊다. *Xenia obscuronata*에서 얻어진 obscuronatin(849)의 구조는 분광 데이터 분석과 (850)로 변환시켜 봄으로써 결정되었다. Obscuronatin은 갈조류 *Dilophus ligatus*에서 추출되었던 dilophol이

allylic rearrangement를 일으켜 생성된 물질과 동일하며 (850)은 시료처리 과정에서 형성된 인공물로 추측된다. Obscuronatin은 입체선택적인 방법에 의하여 합성되었다. 하지만 C-11 위치의 배열(configuration)이 어떻게 결정되었는가에 대한 언급이 분명하지 않다. 또한 obscuronatin은 최근 gorgonian *Eunicea asperula*로부터 추출되었다.

Okinawa에서 채집한 *Xenia*속은 perhydroazulene diterpenes인 xeniolone(851)과 isoxeniolone(852)을 함유하고 있다. 이 물질들의 구조와 절대배열은 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. Germacrene 유도체인 germacrexeniolone(853)은 Okinawa에서 채집한 *Xenia*속으로부터 얻어 졌다. 이 물질은 공기중에서 천천히 diterpenes인 xeniolone(851)과 isoxeniolone(852)로 산화된다. 이 물질의 구조는 분광 데이터 분석과 화학적 상호변환에 의하여 결정되었다.

*Lobophytum hedleyi*로부터 발견되었던 (854)와 (855)는 *Nephthea*로부터 얻어졌던 (848)과 유사하다. (854)의 입체화학적 구조는 분광 데이터 분석과  $\beta$ -selinene과의 화학적 상호변환에 의하여 결정되었다. 오스트레일리아의 Townsville 지역에서 채집한 *Lobophytum*속으로부터 3개의 새로운 diterpenes(856)-(858)가 발견되었다. 새로운 diterpenes인 (859)와 (860)이 *Lobophytum*속으로부터 분리되었다. 이 물질들의 구조는 결사슬에서만 차이가 나며 이들의 명칭은 가상적인 lobane 골격을 기준으로 하여 명명되었다. Diol(859)의 경우에는 (17R)-loba-8,10,13(15)-triene-17,18-diol로 명명되었다. Lobane 골격은 *Eunicea fusca*로부터 분리된 fuscol(861)로부터 처음 발견된 골격이다. Fucol(861)은 gorgonian *Eunicea fusca*로부터 분리된 diterpene이다. Fucol의 C-4 위치의 입체화학적 구조가 제시되지 않았으나 같은 생물에서 얻어진 ketone(862)의 구조에 의해서 fucol의 결사슬이 적도 방향(equatorial)이라는 것을 추측할 수 있다. 또한 *Lobophytum microlobulatum*에서도 fuscol(861)과 isofuscol(863)이 추출되었다.

Obscuronatin과 함께 gorgonian *Eunicea asperula*로부터 얻어진 asperketals A-F(864)-(869)는 dilophol 계통의 새로운 diterpene ketals와 hemiketals이며 이 물질들의 구조는 분광 데이터 분석과 화학반응에 의하여 결정되었다. 최근 asperketal B(865)의 구조는 X선 결정분석에 의하여 확인되었다. Asperketals A, B와 함께

tris-norditerpenoids norasperenal A-D(870)-(873)가 Caribbean Sea에서 채집한 *Eunicea*속으로부터 분리되었으며 이 물질들의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. Asperketals의 terminal isopropyl기가 분리되어 norasperenals로 변하는 생합성적 기작이 제시되었다.

마지막으로 언급할 diterpenoids인 pseudopterosins A-D(874)-(877)는 gorgonian *Pseudopterogorgia elisabethae*로부터 얻어진 amphilectane 계열의 diterpene pentosides이다. 화학반응을 이용한 분해 및 X선 결정구조 분석에 의해서 pseudopterosin C(876)의 구조가 결정되었다. Pseudopterosins A, B 및 D의 구조는 화학반응에 의하여 결정되었다. Pseudopterosin A(874)는  $25 \mu\text{mol dm}^{-3}$ 의  $\text{IC}_{50}$  값에서 섬개 수정란의 세포분열을 억제한다. 또한 pseudopterosins는 indomethacin과 같은 기존의 의약품보다 뛰어난 소염 및 진통효과를 보인다. 다른 *P. elisabethae*의 시료로부터 부대사물질로 몇 개의 새로운 pseudopterosins가 추출되었는데 pseudopterosin E(878)는 특히 강력한 소염효과를 갖고 있음이 밝혀 졌다. 최근 Pseudopterosins A(874)와 E(878)에 대한 입체특이적(stereospecific) 전합성과 상호변환에 성공하였다. Pseudopterosins는 물질특허를 획득하여 신소염제로의 개발중에 있다. *Pseudopterogorgia*속으로부터 amphilectane의 고리가 끊어진 seco-pseudopterosins A-D(879)-(882)가 분리되었다. 이 물질들의 구조 역시 분광 데이터 분석과 화학반응에 의하여 결정되었으며 pseudopterosins보다 약한 소염과 진통효과를 보인다

앞에서 언급한 sesquiterpenoids와 diterpenoids 이외에도 alcyonarians의 terpene 계 대사물질로서 중요한 것은 steroids이다. 일반적으로 alcyonarians steroids는 그 함량이 매우 높아 유기추출액의 수 %에서 수십 %에 달하며 구조도 매우 다양하다. 뿐만 아니라 이들중 상당수는 다양한 생리활성도를 보유하고 있어서 생약학이나 화학생태학적 측면에서 중요하다. 여기서는 육상생물이나 다른 해양생물에도 흔히 존재하는 steroids를 제외한 alcyonarians의 독특한 steroids만 살펴 보았다.

대단히 많이 분해된 4개의  $\text{C}_{21}$  pregnane 유도체들인 5 $\alpha$ -pregna-1,20-dien-3-one (883), pregna-1,4,20-trien-3-one(884), 3 $\alpha$ -acetoxy-5 $\alpha$ -pregn-20-ene (885) 및 3 $\alpha$

-acetoxy-1 $\alpha$ -hydroxy-5 $\alpha$ -pregn-20-ene(886)이 태평양에서 발견된 soft coral로부터 분리되었다. 이 대사물질들중에 pregna-1,4,20-trien-3-one (883)은 현대에 서식하는 alcyonacea *Gersemia rubiformis*에서도 발견되었다. Gorgonian *Pseudoplexaura wagnaari*로부터 분리된 pregnene glycoside(887)는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. Gorgonian *Muricea fruticosa*로부터 pregnane계 saponins인 muricins 1-4[(888)-(891)]가 얻어 졌다. 이 물질들의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었는데 aminosugar를 갖고 있다. 이 물질들은 diatom의 성장을 억제하며 착생식물(epiphytes)과 착생동물(epizoa)에 의한 오염을 감소시킨다.

*Clavularia viridis*로부터 4개의 새로운 cytotoxic steroids인 stoloniferones a-d(892)-(895)가 얻어 졌다. Stoloniferone d(895)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다.

Hippurins는 *Isis hippuris*로부터 분리된 C<sub>28</sub> steroidal ketals이다. Hippurin 1(896)의 구조는 대응하는 3-monoacetate의 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. 이후에 C-22의 배열(configuration)은 수정되었는데 이것은 대응하는 3-monoacetate의 X선 결정구조 분석은 정확하였으나 hippurin 1을 acetylation시켜 3-monoacetate를 만드는 과정에서 예기치 않은 자리옮김 반응이 일어났기 때문이다. *I. hippuris*의 다른 시료로부터 hippurin 1(896)과 함께 hippuristanol(897)이 분리되는데 hippuristanol은 강력한 항암효과를 보인다. Hippuristanol 3-acetate의 lactone(898)과 C-18 acetal(899)의 구조에 대한 연구결과가 각각 발표되었으나 C-22의 입체화학적 구조는 결정되지 않았다. 새로운 polyoxygenated gorgosterol 유도체인 (900)가 역시 *I. hippuris*로부터 분리되었다.

*Anthelia glauca*는 polyhydroxylated sterol인 5 $\alpha$ -ergostane-3 $\beta$ ,5,6 $\beta$ ,7 $\beta$ -tetraol(901)을 포함하고 있다. Turkish Water에서 채집된 soft coral *Minabea*속으로부터 3개의 withanolide 계열의 C<sub>28</sub> steroidal lactones(902)-(904)가 추출되었다.

*Sinularia*속은 9,11-seco-steroids인 (905)과 (906)을 함유하고 있다. 일본에서 발견되는 gorgonian *Astrogorgia* sp.로부터 9,10-secosterol인 astrogorgiadiol (907)이

부대사물질로 얻어 졌다. 이 물질은 불가사리 수정란의 세포분열을 억제한다. *Sinularia crispa*로부터 정자의 운동을 억제하는 효과를 보이는 steroidal glycoside(908)가 분리되었으며 이 물질의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다.

Gorgonian *Anthoplexaura*속으로부터 얻어진 steroidal glycosides인 dimorphosides A(909)와 B(910)는 섬계 수정란의 발달을 억제한다. 이 물질들의 구조는 분광 데이터 분석과 화학적 방법에 의하여 결정되었다.

Alcyonarians에서 추출된 terpene part를 가진 mixed biosynthetic products는 그 수가 많지 않고 분포 또한 몇 종류의 생물에만 국한되어 있다. 알려진 terpene 골격을 가진 mixed products는 해당 terpenoids와 함께 다루었으므로 여기서는 linear polyprenyl part와 quinone이나 hydroquinone이 결합된 mixed products만 다루었다. *Nephthea*속으로부터 5-methyl-2-tetraprenyl-1,4-benzoquinone(911) 및 대응하는 benzopyrans(912)와 (913)이 얻어졌다. 이와 같은 형태의 benzoquinone은 *Nephthea* 이외에도 갈조류, 해면, 원색동물등에서 발견된 바 있다.

지중해에서 발견되는 stolonifer *Sarcodictyon roseum*으로부터 환원된 tetraprenylquinone인 sarcodictyenone(914)이 낮은 수율로 얻어 졌다. 이 물질의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. 최근 Caribbean Sea의 gorgonian *Eunicea*속으로부터 sarcodictyenone과 관련이 있는 (915)와 (916)이 얻어졌는데 이들은 methyl기 대신에 산화된 C<sub>2</sub> units가 붙어 있는 물질들이다. 이들의 구조는 분광 데이터 분석과 화학적 변환에 의하여 그리고 절대배열은 합성유도체의 CD 측정에 의하여 결정되었다.

일본에서 채집한 *Euplexaura*속으로부터 특이한 farnesylhydroquinone glycoside인 moritoside(917)가 추출되었다. 이 물질의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었으며 glycoside의 종류와 치환된 위치는 효소분해 반응을 이용하여 결정되었다. 이 물질은 해수중의 농도 1  $\mu\text{gcm}^{-3}$ 에서 불가사리 수정란의 세포분열을 억제한다.

Terpenoids를 제외한 alcyonarians의 대사물질은 거의 전부가 fatty acids에서 기

원한 lipids이거나 lipid part를 가진 mixed biosynthetic products이다. 이들은 크게 세 종류 즉 prostanoids를 포함하는 eicosanoic acids, long chain lipids, 그리고 nitrogenous mixed biosynthetic lipids이다. 먼저 prostanoids가 생물 특히 인체에 미치는 다양한 생리활성도는 매우 잘 알려져 있다. 그러나 일반적으로 이들의 천연에서의 농도는 매우 낮으므로 prostagladins, tromboxanes등 prostanoids와 leucotrienes등 eicosanoic acid 계열에 속하는 물질들의 인공적 합성은 오랜 세월 동안 유기합성의 매우 중요한 연구과제 이었다. 그런데 특이하게도 alcyonarians로부터 다양한 구조의 prostanoids가 계속적으로 추출되었으며 그 생물학적 분포도 대단히 넓은 것이 밝혀졌다. 뿐만 아니라 이들의 체내 농도도 매우 높아 유기추출물의 1% 이상에 이르는 것도 드물지 않다. 60년대 초반 Caribbean Sea의 gorgonian *Plexaura homomalla*로부터 막대한 양(조추출물의 20% 이상)의 prostaglandin A<sub>2</sub>와 유도체가 추출된 것이 해양 천연물에 대한 본격적인 연구를 유발시킨 동기중의 하나인 사실은 잘 알려져 있다.

위에서 언급한 prostaglandin A<sub>2</sub>(PGA<sub>2</sub>,918) 이외에도 15-epi-prostaglandin A<sub>2</sub> methyl ester(919)와 acetate(920)가 *P. homomalla*로부터 대량으로 검출되었다. 이들의 생태학적 역할에 대하여는 어류에 대한 포식억제 효과가 있다는 보고가 있었으나 최근 정밀현장실험 결과 포식억제 효과가 전혀 없다는 것이 밝혀져 이들 prostaglandins의 *P. homomalla*에 대한 생태 혹은 생리학적 역할을 현재까지 불분명하다.

Prostaglandins A<sub>2</sub>(918)와 B<sub>2</sub>(921) 및 이들의 methyl 및 ethyl esters가 *Lobophytum carnatum*으로부터 분리되었다. 또한 *Lobophytum depressum*(=*Lobophyton depressum*)으로부터 (15S)-prostaglandin F<sub>2</sub> all-acetate methyl ester(922)와 (15S)-18-acetoxy- prostaglandin F<sub>2</sub> all-acetate methyl ester(923)이 분리되었으며 이들의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. Alcyonarians 체내에서의 prostaglandins의 생합성을 연구하기 위하여 *Plexaura homomalla*를 건조한 후 그것의 분말시료와 arachidonic acid를 아세톤 용액에 넣고 항온에서 방치해 둔 결과 eicosanoids인 allene oxide(924)와 cyclopropyl alcohol(925)이 얻어졌다. 그러나 이들 물질이 이 gorgonian의 부대사물질인지 혹은 생합성적 중간체인지 확실하지 않다.

*Stolonifer Clavularia viridis*로부터 세 개의 기하 이성질체 prostanoids clavulone I(926), clavulone II(927) 및 clavulone III(928)가 추출되었다. 이들은 동일 생물의 다른 시료로부터 claviridenones란 이름으로 보고된 바 있다. Clavulones는 수정란에 큰 소염효과를 보인다.

Alcyonarians로부터 일반적인 prostanoids 이외에도 다수의 halogenated derivative가 발견되었다. *C. viridis*로부터 halogenated prostanoids 즉 chlorovulone I(929), chlorovulone II(930), chlorovulone III(931), bromovulone I(932) 및 iodovulone(933)이 부대사물질로 분리되었다. 이 물질들의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었으며 절대배열은 CD spectrum과 chlorovulone II(930)의 합성에 의하여 밝혀 졌다. Chlorovulone I(929)은 HL-60 세포를 이용한 실험결과 강력한 항종양 효과를 나타내었다. 일본에서 채집된 *C. viridis*의 시료로부터 추출된 epoxychloro-prostanoid(934)는 세포증식억제 효과가 있음이 밝혀 졌다. Okinawa와 Florida에서 각각 채집된 *C. viridis*와 *Pseudoplexaura porosa*로부터 발견된 prostanoid인 preclavulone A(935)는 해양 prostanoids의 생합성 과정에 있어서 핵심 중간체로 제시되었다.

공생 해조류가 없는 octocoral(Telestacea) *Telesto riisei*로부터 분리된 chlorinated prostanoids인 punaglandins 1-4(936)-(939)의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었으며 절대배열은 다른 해양 prostanoids와 유사한 방법으로 결정되었다. Punaglandin 4(939)는 라세미 혼합물로 합성되었다. 또한 St. Paul 군도와 남인도양에서 채집된 black coral *Leiopathes* sp.로부터 lieopathic acid(940)와 두 개의 알려진 eicosanoids인 (941)와 (942)가 분리되었다.

Prostanoids등 eicosanoic acids 이외에도 독특한 long-chain lipids가 몇 종의 alcyonarians로부터 발견되었다. 이들은 흔히 long-chain의 끝부분이  $\gamma$ -lactones나 butenolides, furans로 변한 lipids이다. Gorgonian *Plexaura flava*와 *Euplexaura flava*에서 특이한  $\gamma$ -lactones가 발견되었다. 이 두 종은 같은 생물로 추측된다. 이들  $\gamma$ -lactones(943)-(948)의 구조는 분광 데이터에 의해서 결정되었다. (943)-(947)의  $\gamma$



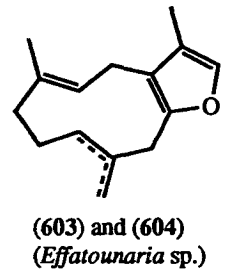
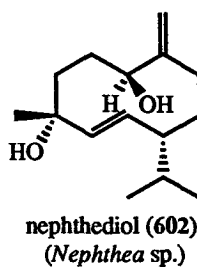
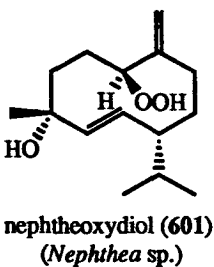
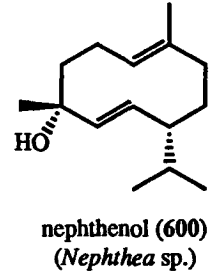
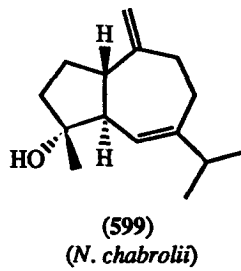
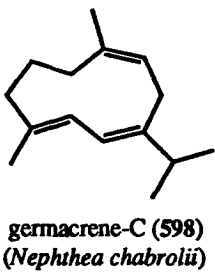
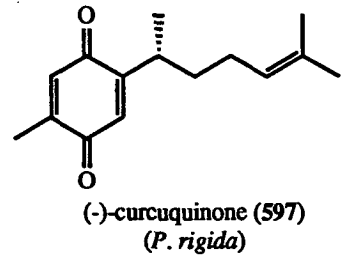
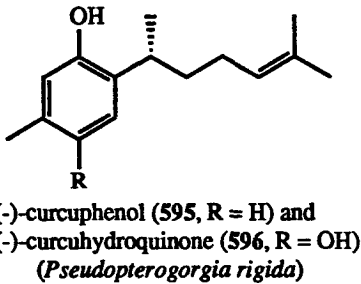
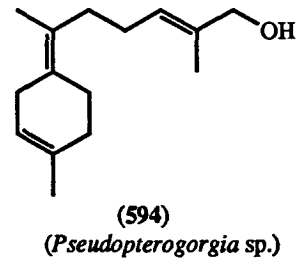
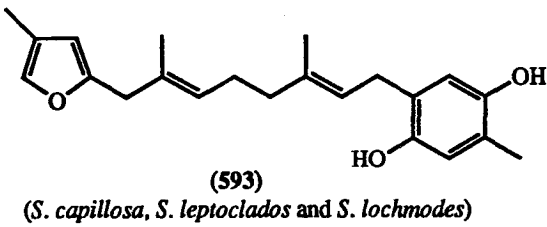
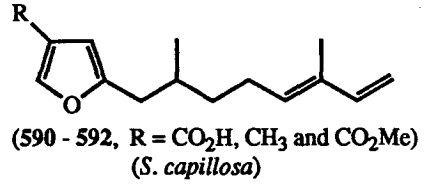
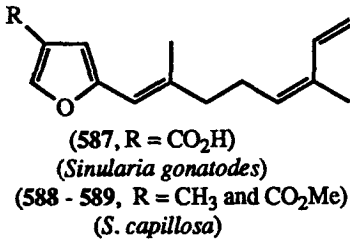
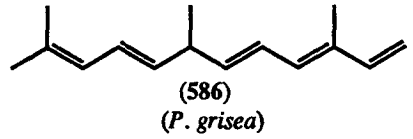
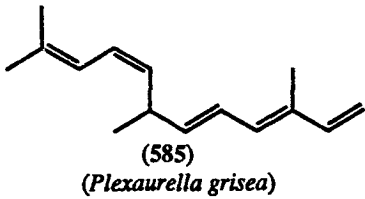
-lactone ring에 존재하는 치환기의 입체화학적 관계는  $^1\text{H}$  NMR coupling constants와 제거반응의 용이성 정도에 의해서 결정되었다. 유사한 lipids인 lithophytolides A(949)와 B(950)가 일본에 서식하는 *Litophyton*속으로부터 분리되었으며 분광 데이터 분석과 화학적인 방법에 의하여 구조가 결정되었다.

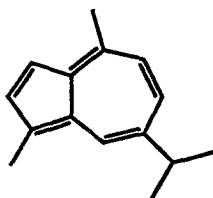
*Pterogorgia anceps*와 *P. guadalupensis*로부터 분리되었던 ancepsenolide(951)는 long-chain의 양쪽 끝 모두가 butenolides로 변한 대칭성 물질인데 20% 수율로 전합성되었다. Soft corals *Sarcophyton glaucum*과 *S. gemmatum*은 특이한 furanofatty acid methyl ester(952)를 포함하고 있다.

*Briareum polyanthes*로부터 얻어진 향미생물 효과를 나타내는 pyrone인 bissetone(953)은 구조적으로 강장동물들에서 얻어지는 다른 대사물질들과 다르므로 이 물질이 fatty acid에서 기원하였는지는 확실하지 않다. 이 물질의 구조는 대응하는 p-bromoacetate의 결정구조 분석에 의하여 결정되었다.

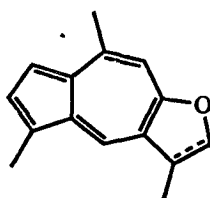
몇 개의 nitrogenous lipids가 *Sinularia*속으로부터 추출되었다. *Sinularia flexibilis*로부터 강심제 효과를 보이는 (2Z)-3-methyldodec-2-enoic acid의 phenylethylamides(954)-(956)가 분리되었다. 이 물질들의 구조는 분광 데이터 분석과 (954)의 합성에 의하여 확인되었다.

*Sinularia brongersmai*로부터 항암효과를 보이는 spermidine 유도체들인 (957)과 (958)이 (2E)-3-methyldodec-2-enoic acid와 3-methyldodecanoic acid의 amides 형태로 분리되었으며 이들의 구조는 합성에 의하여 확인되었다. 또 다른 *Sinularia*속의 시료로부터 (957)-(958)와 구조적으로 밀접하게 관련된 spermidine 유도체들인 (959)과 (960)이 분리되었다.

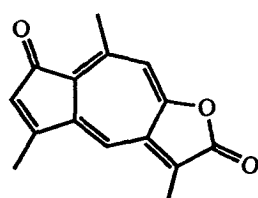




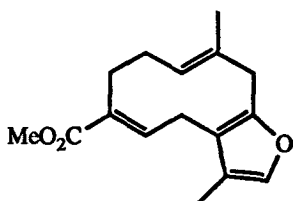
guaiazulene (605)  
(*Alcyonium* sp., *Euplexaura erecta*  
and *Acalycigorgia* sp.)



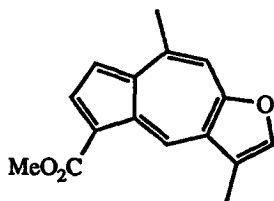
linderazulene (606)  
(*Paramuricea chamaeleon*  
and *Acalycigorgia* sp.)  
dihydrolinderazulene (607)  
(*Acalycigorgia* sp.)



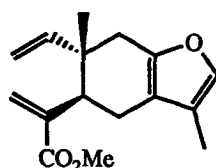
(608)  
(*Placogorgia* sp.)



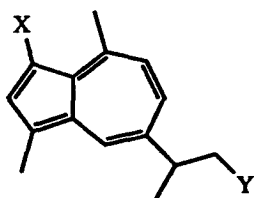
sericenine (609)  
(*Muricea austera* and *M. fungifera*)



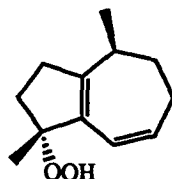
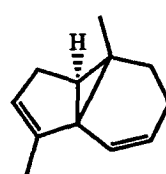
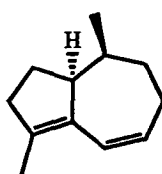
neosericenine (610)  
(*M. austera* and *M. fungifera*)



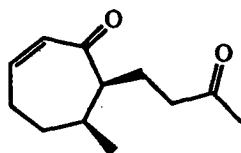
isosericenine (611)  
(*M. austera* and *M. fungifera*)



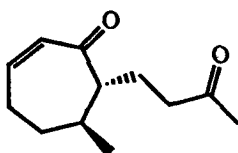
(612) : X = Cl, Y = H  
(613) : X = Br, Y = H  
(614) : X = H, Y = Br  
(615) : X = CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>, Y = H  
(family *Paramuriceidae*)



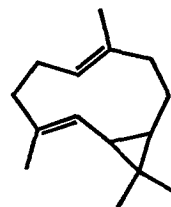
clavukerins A (616, upper left),  
B (617, upper right) and C (618, left)  
(*Clavularia koellikeri* and *Cespitularia* sp.)



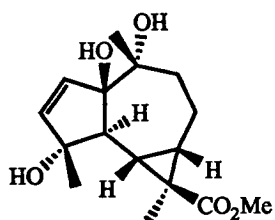
clavularin-A (619)  
(*C. koellikeri*)



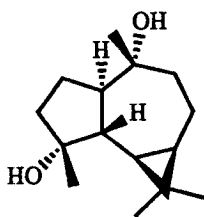
clavularin-B (620)  
(*C. koellikeri*)



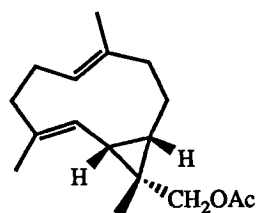
(621)  
(*Parerythropodium fulvum*  
and *C. koellikeri*)



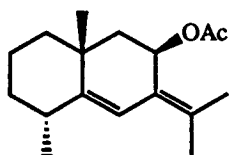
(622)  
(*Clavularia koellikeri*)



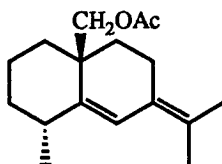
(623)  
(*Sinularia mayi*)



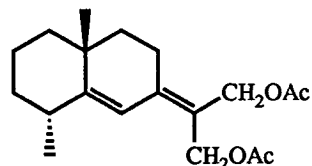
coralloidin B (625)  
(*Alcyonium coralloides*)



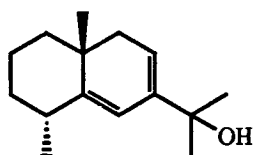
coralloidin A (624)  
(*A. coralloides*)



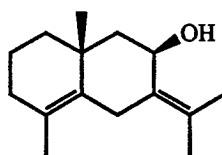
coralloidin C (626)  
(*A. coralloides*)



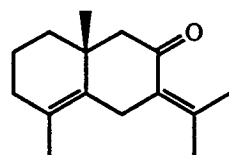
coralloidin D (627)  
(*A. coralloides*)



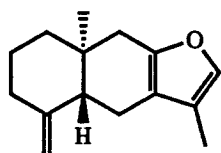
coralloidin E (628)  
(*A. coralloides*)



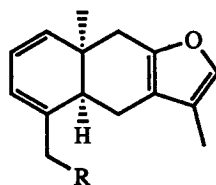
(629)  
(*Nephthea* sp.)



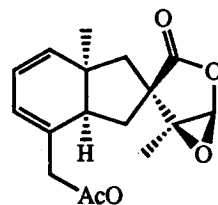
(630)  
(*Nephthea* sp.)



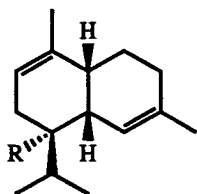
atractylon (631)  
(*Cespitularia* sp.)



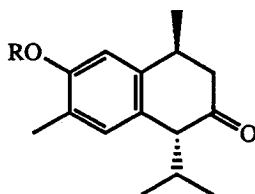
tubipofuran (632, R = H)  
and acetoxytubipofuran (633,  
R = OAc) (*Tubipora musica*)



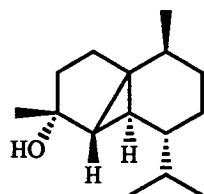
spirotubipolide (634)  
(*T. musica*)



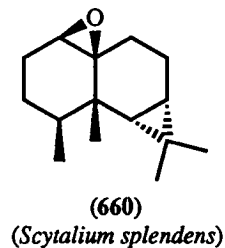
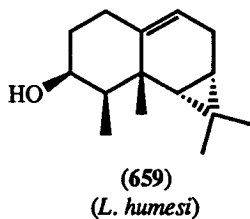
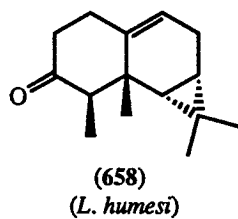
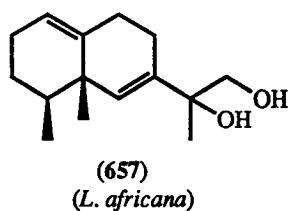
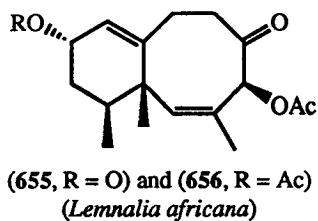
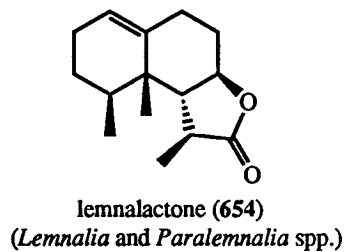
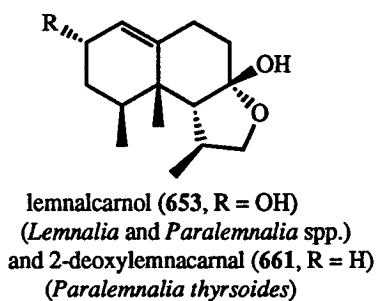
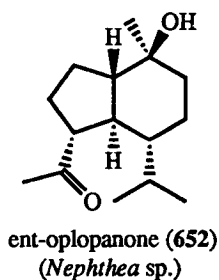
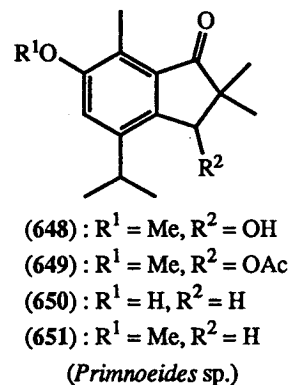
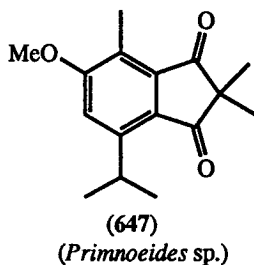
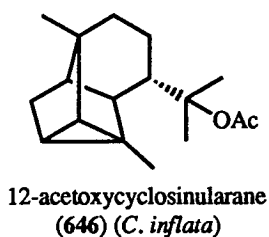
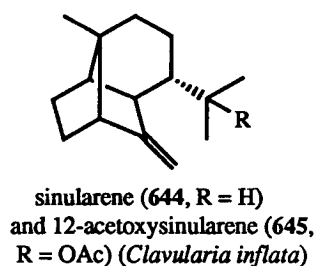
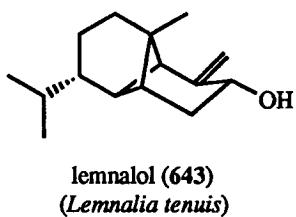
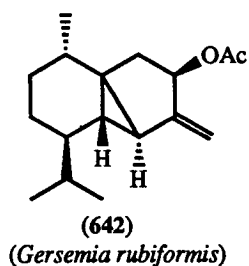
(635 - 637, R = H, OH and OAc)  
(*Heteroxenia fuscescens*)

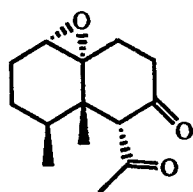


(638 - 640, R = H, Ac and Me)  
(*Lemnalia cervicornis*)

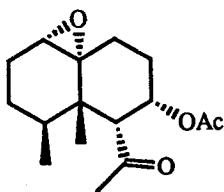


cubebol (641)  
(*Cespitularia* sp. and  
*Clavularia koellikeri*)

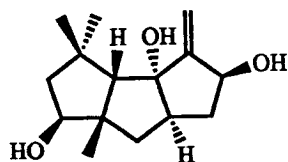




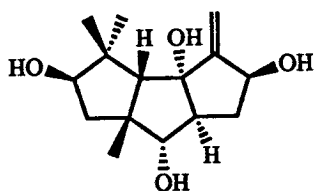
(662)  
(*Paralemnalia thyrsoides*)



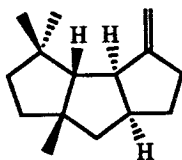
(663)  
(*P. thyrsoides*)



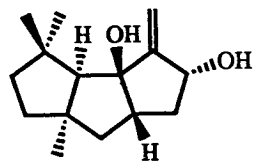
(664)  
(*Capnella imbricata*)



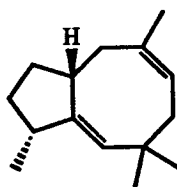
(665)  
(*C. imbricata*)



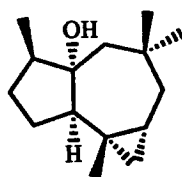
(666)  
(*C. imbricata*)



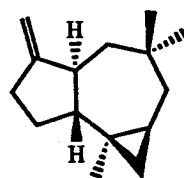
(667)  
(*C. imbricata*)



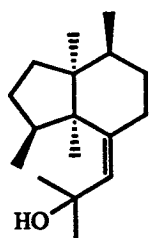
precapnelladiene (668)  
(*C. imbricata*)



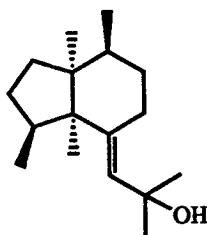
africanol (669)  
(*Lemnalia africana*)



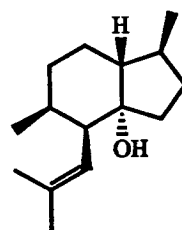
(670)  
(*Sinularia erecta*  
and *S. polydactyla*)



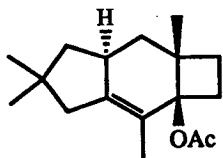
valerenenol (671)  
(family Xeniidae)



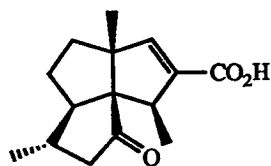
isovalerenenol (672)  
(family Xeniidae)



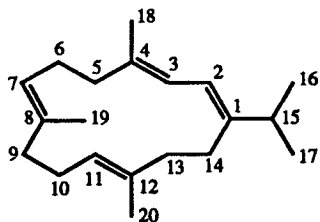
pacifigorgiol (673)  
(*Pacifigorgia cf. adamsii*)



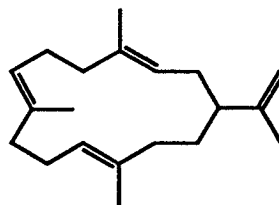
3-acetoxysterpurene (674)  
(*Alcyonium acaule*)



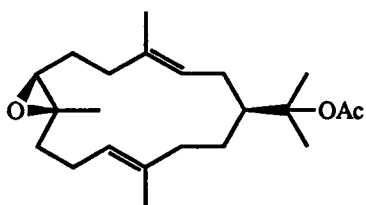
subergogic acid (675)  
(*Subergorgia suberosa*)



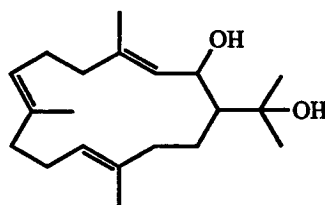
cembrene-C (676)  
(various soft corals)



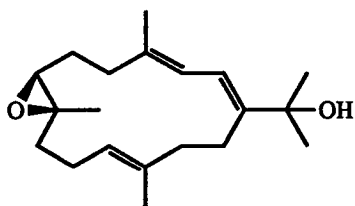
cembrene-A (677)  
(various soft corals)



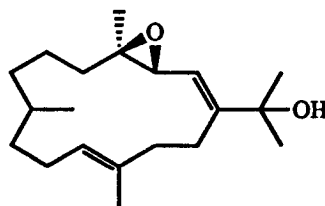
epoxynephthenol acetate (678)  
(*Nephthea* sp.)



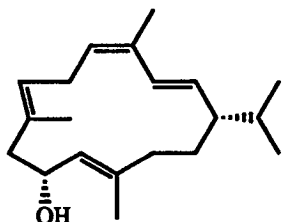
2-hydroxynephthenol (679)  
(*Liophyton vividis*)



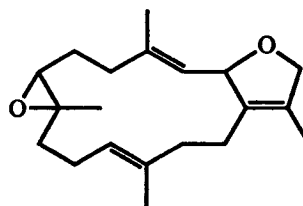
7,8-epoxynephthenol (680)  
(*Sarcophyton* sp.)



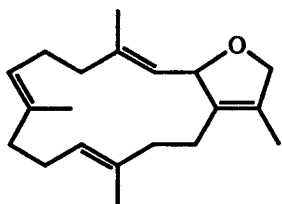
3,4-epoxynephthenol (681)  
(*Sarcophyton* sp. and  
*Lobophytum microbulatum*)



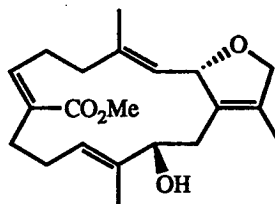
10-hydroxycembrene (682)  
(*Sarcophyton* spp.)



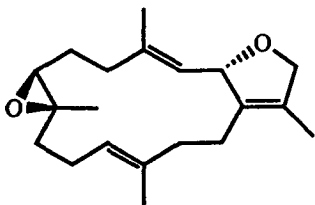
(683)  
(*Sarcophyton* spp.)



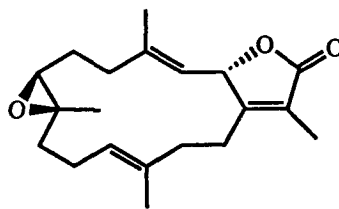
sarcophytonin-A (684)  
(*Sarcophyton glaucum*)



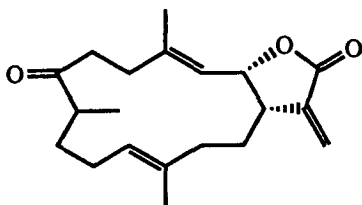
sarcoglaucol (685)  
(*Sarcophyton* spp.)



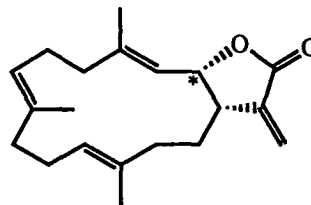
16-deoxosarcophine (686)  
(*Sarcophytum* sp.)



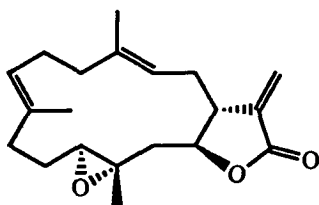
sarcophine (687)  
(*S. glaucum*)



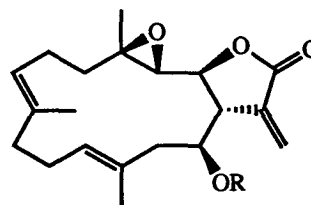
sarcophinone (688)  
(*S. decaryi*)



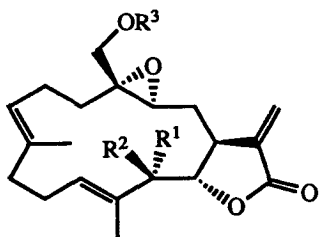
(689, cis) (*Lobophytum michelae* and  
*Sinularia mayi*) and (690, trans) (*S. mayi*)



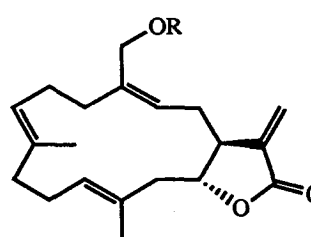
lobophytolide (691)  
(*Lobophytum cristagalli*)



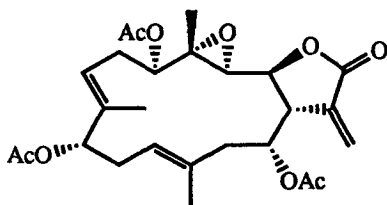
(692, R = Ac) and (693, R = H)  
(*L. cristagalli*)



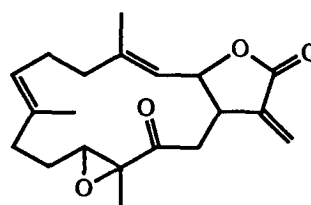
lobolide (694) :  $R^1 = R^2 = H, R^3 = Ac$   
(695) :  $R^1 = OH, R^2 = H, R^3 = Ac$   
(696) :  $R^1 = H, R^2 = OH, R^3 = Ac$   
(697) :  $R^1 = OH, R^2 = R^3 = H$   
(*L. crassum*)



(698, R = H) and (699, R = Ac)  
(*L. crassum*)

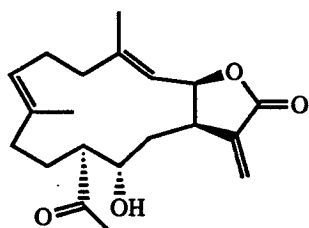


crassolide (700)  
(*L. crassum*)

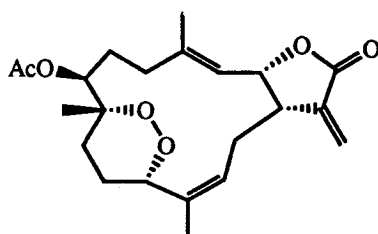


(701)  
(*Lophytum* sp.)

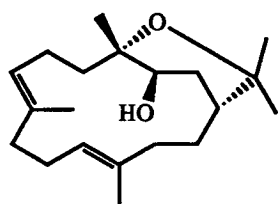




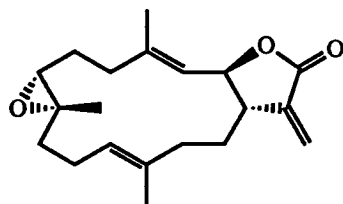
(702)  
(*Lobophytum pauciflorum*)



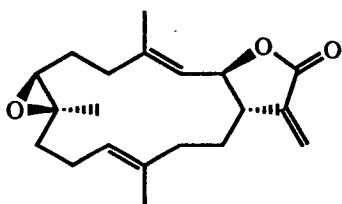
denticulatolide (703)  
(*L. denticulatum*)



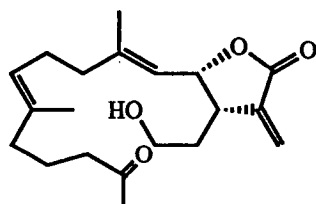
decaryiol (704, R = H) and acetate (705,  
R = Ac) (*Lobophytum microlobulatum*  
and *Sarcophyton decaryi*)



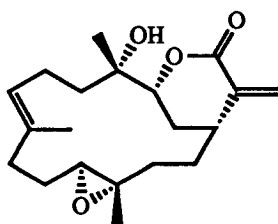
(706)  
(*Efflatounaria* spp.)



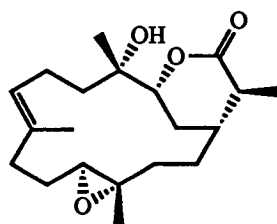
(707)  
(*Efflatounaria* spp.)



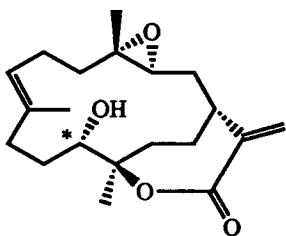
mayolide A (708)  
(*Sinularia mayi*)



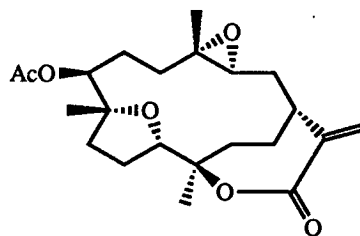
sinularin (709)  
(*S. flexibilis*)



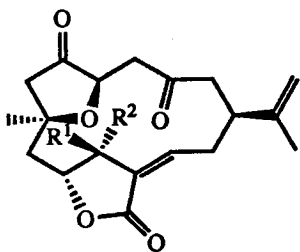
dihydrosinularin (710)  
(*S. flexibilis*)



sinulariolide (711) (*S. flexibilis*) and  
11-epi-sinulariolide (712) (*S. notanda*)



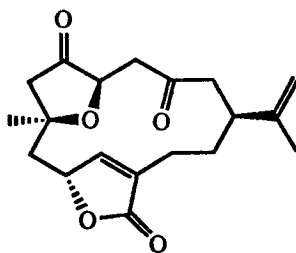
(713)  
(*S. notanda*)



(714) :  $R^1 = H, R^2 = OH$

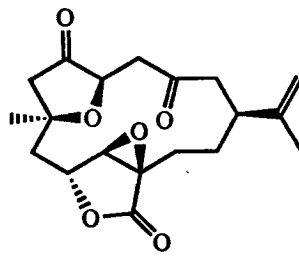
(715) :  $R^1 = OH, R^2 = H$

(*Sinularia* spp.)



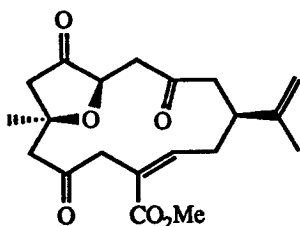
(716)

(*Sinularia* spp.)



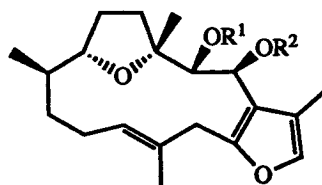
(717)

(*Sinularia* spp.)



(718)

(*Sinularia* spp.)

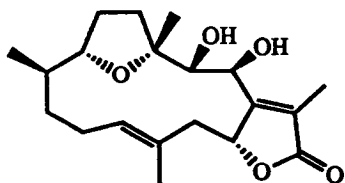


pachyclavulariadiol (719) :  $R^1 = R^2 = H$

(720) :  $R^1 = Ac, R^2 = H$

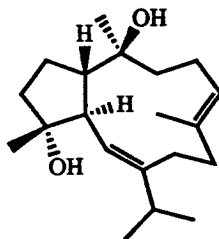
(721) :  $R^1 = R^2 = Ac$

(*Pachyclavularia violacea*)



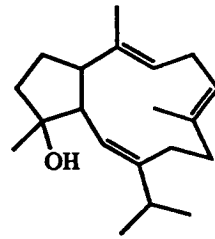
pachyclavularolide (722)

(*Clavularia violacea*)



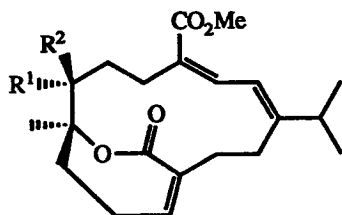
(723)

(*Cespitularia* sp.)



(724)

(*Cespitularia* sp.)

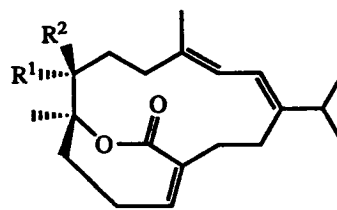


emblide (725,  $R^1 = OAc, R^2 = H$ )

(*Sarcophyton glaucum*)

and ketoemblide (728,  $R^1 R^2 = O$ )

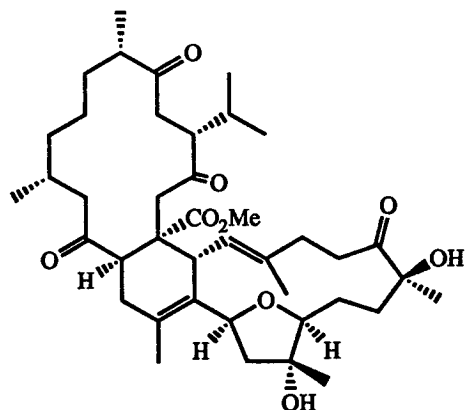
(*Sarcophyta elegans*)



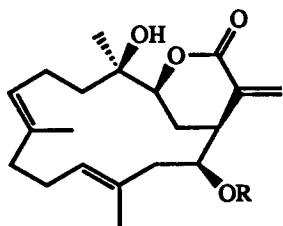
(726,  $R^1 = OAc, R^2 = H$ )

and sarcophytolide (727,  $R^1 R^2 = O$ )

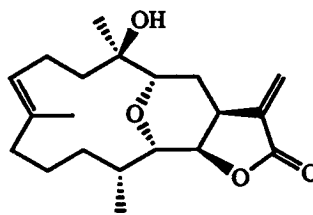
(*S. glaucum*)



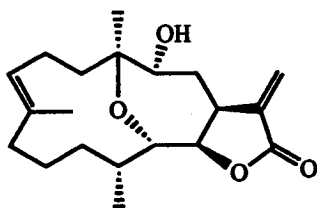
isosartortuoate (729)  
(*Sarcophyton tortuosum*)



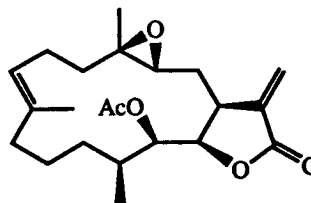
crassin acetate (730, R = OAc)  
(*Pseudoplexaura* sp.) and  
crassin (731, R = H) (*P. porosa*)



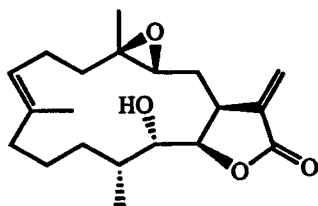
eunicin (732)  
(*Eunicea mammosa*)



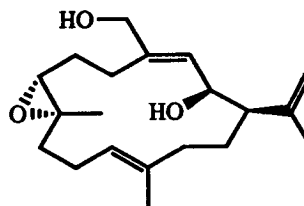
jeunicin (733)  
(*E. mammosa*)



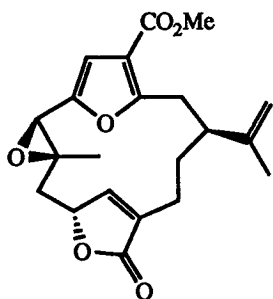
eupalmerin acetate (734)  
(*E. palmeri*)



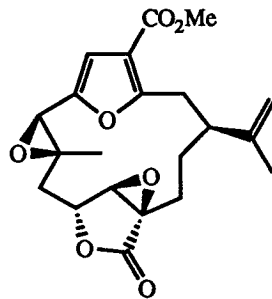
12,13-di-epi-eupalmerin (735)  
(*E. succinea*)



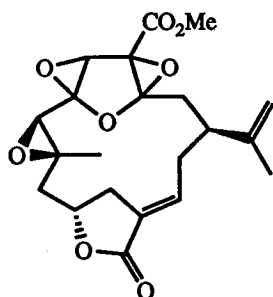
asperdiol (736)  
(*E. asperula* and *E. tourneforti*)



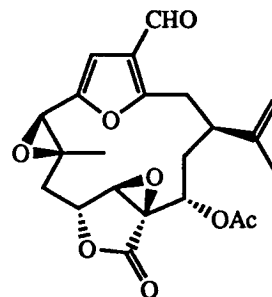
pukalide (737) (*Sinularia* spp.  
and *Lophogorgia* spp.)



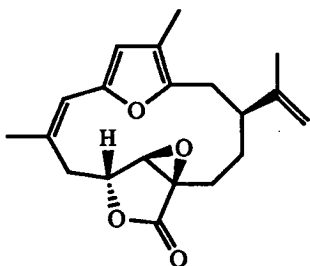
epoxypukalide (738)  
(*Sinularia* spp.)



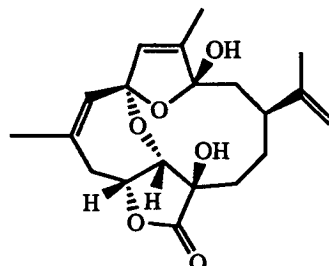
(739)  
(*Sinularia polydactyla*)



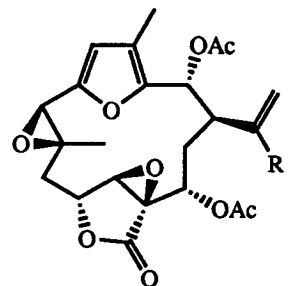
lophotoxin (740)  
(*Lophogorgia* spp.)



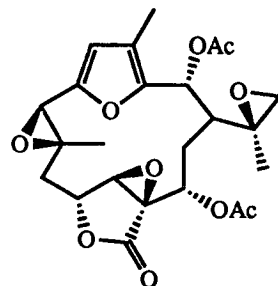
coralloidolide A (741)  
(*Alcyonium coralloides*)



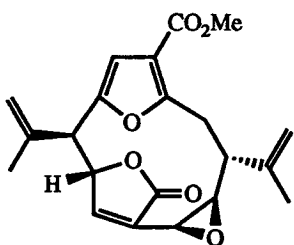
coralloidolide B (742)  
(*A. coralloides*)



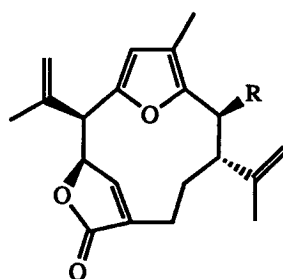
bipinnatins A (743, R = CO<sub>2</sub>Me)  
and B (744, R = CHO)  
(*Pseudopterogorgia bipinnata*)



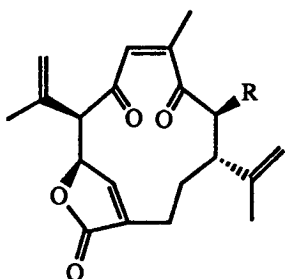
bipinnatin C (745)  
(*P. bipinnata*)



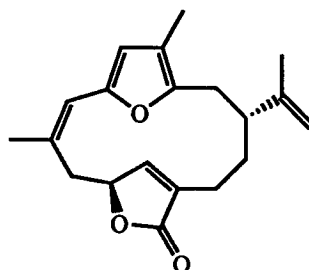
pseudopterolide (746)  
(*Pseudopterogorgia acerosa*)



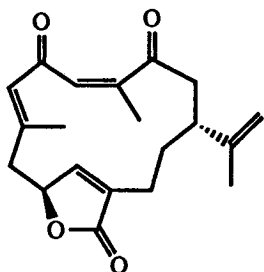
kallolides A (747, R = OH), A acetate  
(748, R = OAc) and B (749, R = H)  
(*Pseudopterogorgia kallos*)



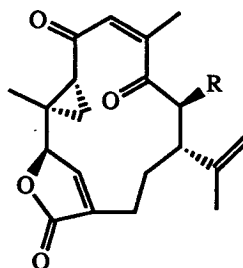
kallolide C (750, R = OH) (*P. kallos*)  
and gersemolide (751, R = H)  
(*Gersemia rubiformis*)



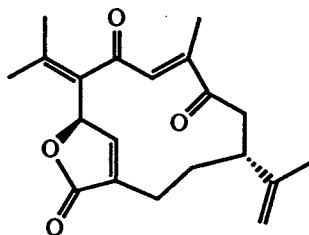
rubifolide (752)  
(*G. rubiformis*)



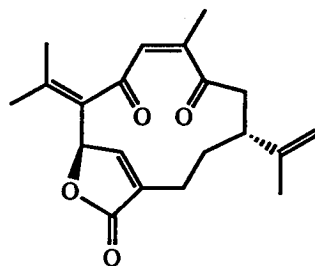
epilophodione (753)  
(*G. rubiformis*)



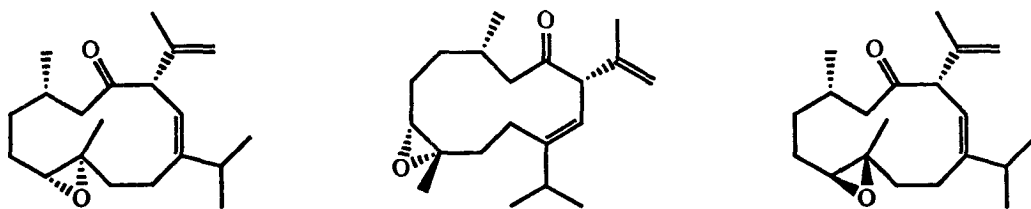
gersolide (754)  
(*G. rubiformis*)



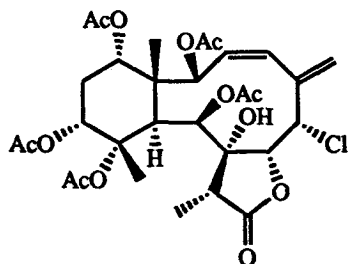
isogersemolide A (755)  
(*G. rubiformis*)



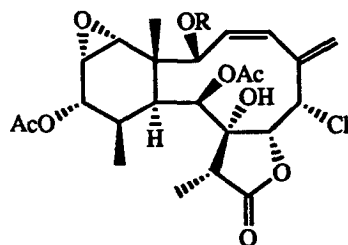
isogersemolide B (756)  
(*G. rubiformis*)



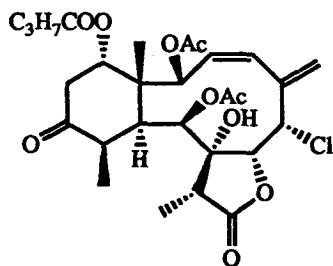
calyculones A - C (757 - 759, from left to right)  
(*Eunicea calyculata*)



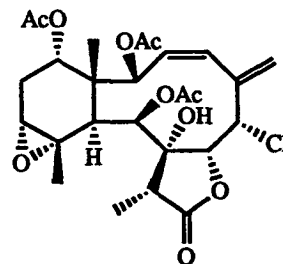
briarein A (760)  
(*Briareum asbestinum*)



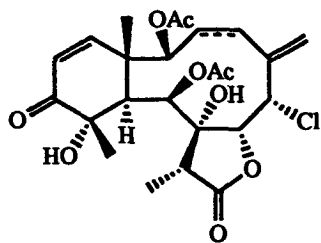
briantheins X (761, R = H), Y (762, R = COC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), and Z (763, R = Ac)  
(*B. polyanthes*)



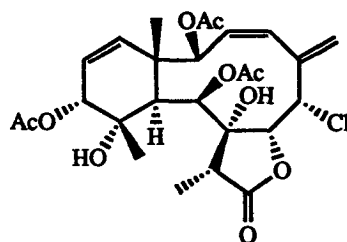
ptilosarcone (764)  
(*Ptilosarcus gurneyi*)



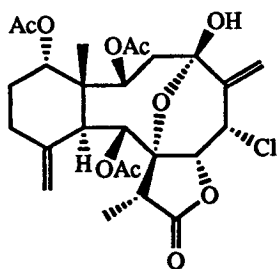
stylatulide (765)  
(*Stylatula cf. elongata*)



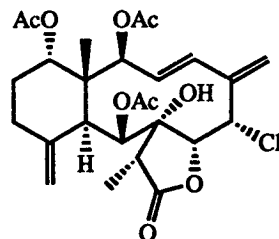
minabein-1 (766) and minabein-2 (767, dihydro) (*Minabea* sp.)



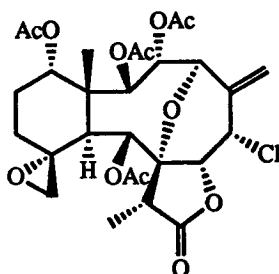
minabein-3 (768)  
(*Minabea* sp.)



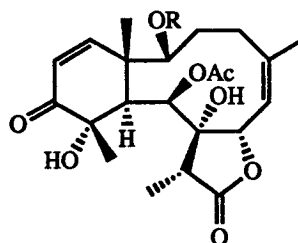
junceollide A (769)  
(*Junceella fragilis*)



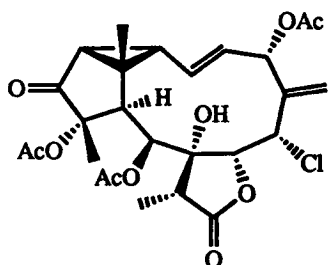
junceollide B (770)  
(*J. fragilis*)



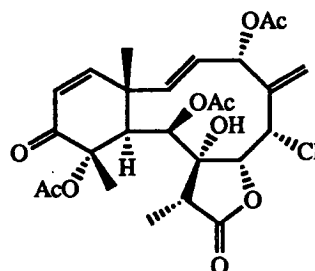
praeolide (771)  
(*Plexaureides praelonga*  
and *J. fragilis*)



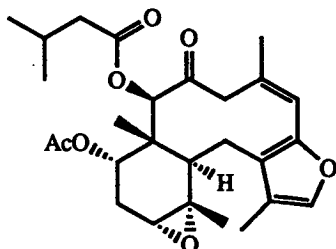
renillafoulin A (772, R = Ac), B (773,  
R = COEt), and C (774, R = COPr<sup>n</sup>)  
(*Renilla reniformis*)



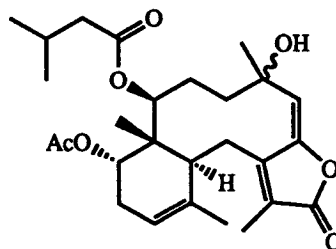
erythrolide A (775)  
(*Erythropodium caribaeorum*)



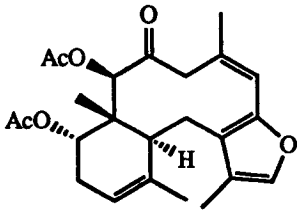
erythrolide B (776)  
(*E. caribaeorum*)



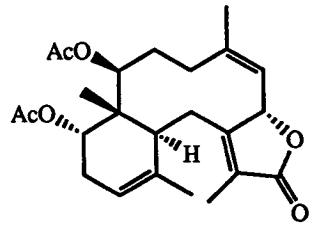
(777)  
(*Scytalium tentaculatum*)



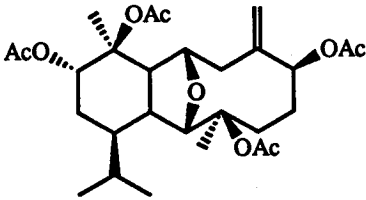
(778)  
(*S. tentaculatum*)



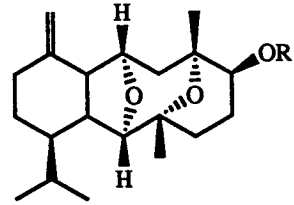
(779)  
(*S. tentaculatum*)



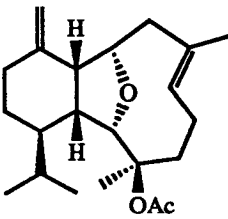
brianthein W (780)  
(*Briareum polyanthes*)



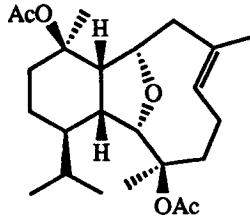
eunicellin (781)  
(*Eunicella stricta*)



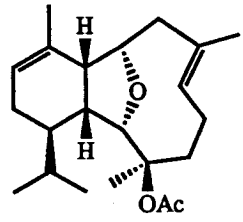
sclerophytins A (782, R = H)  
and B (783, R = Ac)  
(*Scelerophyllum capitale*)



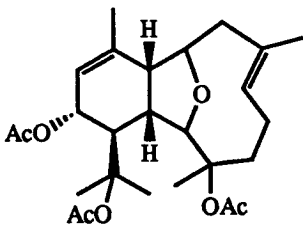
cladiellin (784)  
(*Cladiella* sp.)



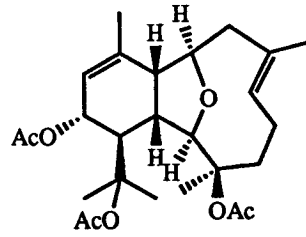
acetoxycladiellin (785)  
(*Cladiella* sp.)



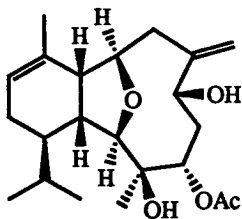
(786)  
(*Cladiella* sp.)



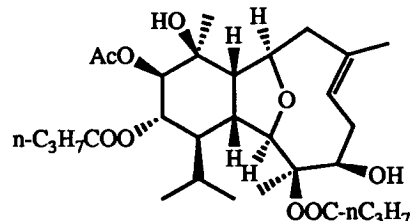
ophirin (787)  
(*Muricella* sp. and *Astrogorgia* sp.)



astrogorgin (788)  
(*Astrogorgia* sp.)

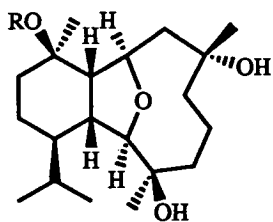


alcyonin (789)  
(*Sinularia flexibilis*)

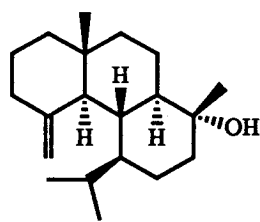


(790)  
(*Alcyonium molle*)

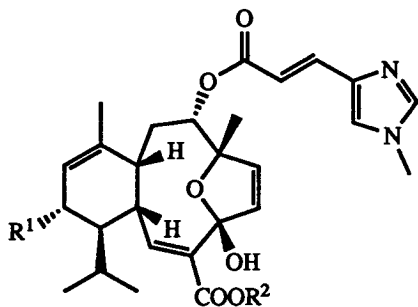




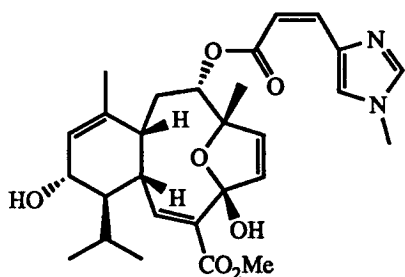
(791, R = H) and (792, R = Ac)  
(*Briareum* sp.)



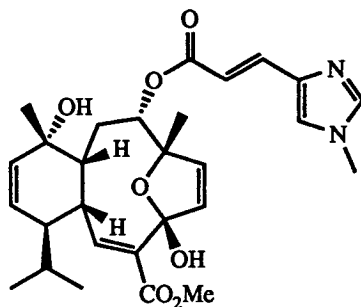
(793)  
(*Briareum* sp.)



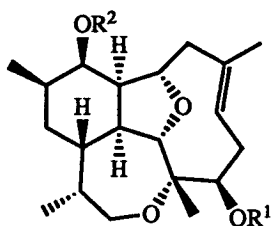
sarcodictyin A (794) : R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = Me  
B (795) : R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = Et  
C (796) : R<sup>1</sup> = OH, R<sup>2</sup> = Me  
D (797) : R<sup>1</sup> = OAc, R<sup>2</sup> = Me  
(*Sarcodictyon roseum*)



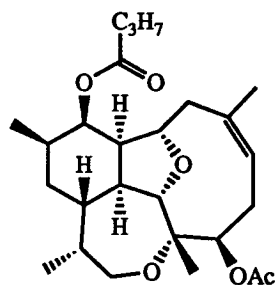
sarcodictyin E (798)  
(*S. roseum*)



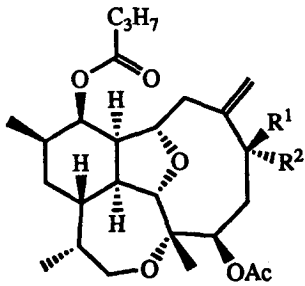
sarcodictyin F (799)  
(*S. roseum*)



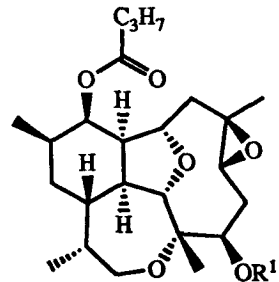
asbestinin 1 (800) : R<sup>1</sup> = Ac, R<sup>2</sup> = COC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>  
3 (802) : R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = COC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>  
diol (805) : R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H  
(*Briareum asbestinum*)



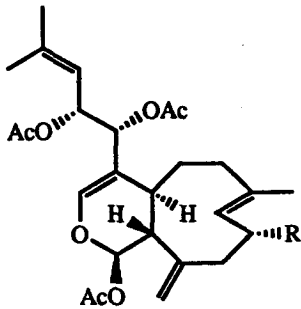
asbestinin 2 (801)  
(*B. asbestinum*)



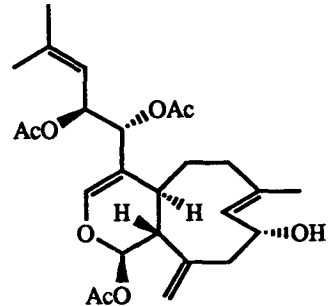
asbestinin 4 (803) :  $R^1R^2 = O$   
 5 (804) :  $R^1 = H, R^2 = OH$   
 5 acetate (807) :  $R^1 = H, R^2 = OAc$   
 (*Briareum asbestinum*)



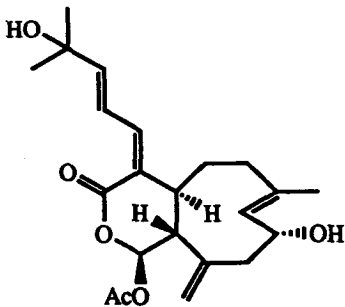
asbestinin epoxide (805)  
 (*B. asbestinum*)



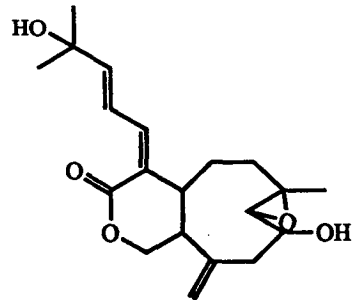
xenicin (808,  $R = OAc$ ) (*Xenia elongata*)  
 and 9-deacetoxyxicin (809,  $R = H$ )  
 (*Xenia crassa*)



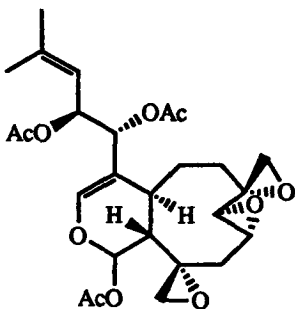
13-epi-9-desacetylxenicin (810)  
 (*X. navae-britanniae*)



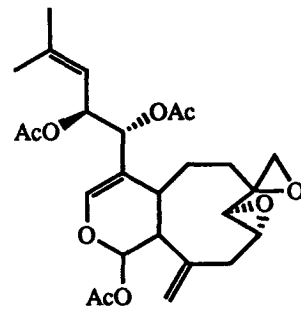
isoxeniolide-A (811)  
 (*X. navae-britanniae*)



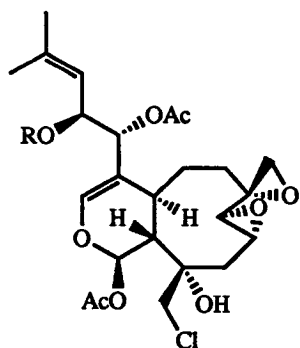
7,8-oxido-isoxeniolide (812)  
 (*X. navae-britanniae*)



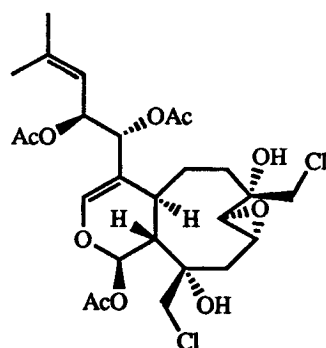
havannahine (813)  
 (*X. membranacea*)



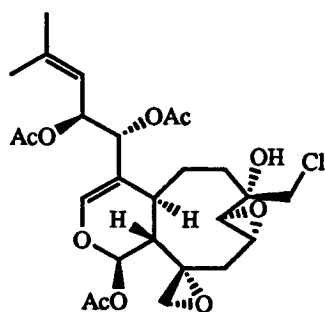
deoxyhavannahine (814)  
 (*X. membranacea*)



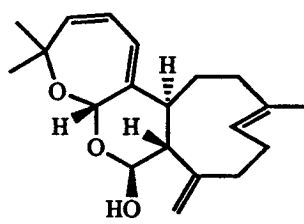
(815, R = Ac) and (816, R = H)  
(*Xenia membranacea*)



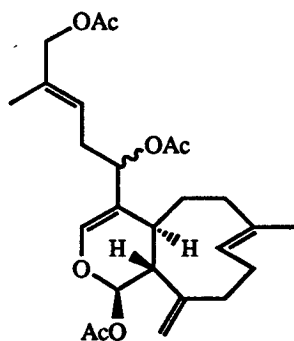
(817)  
(*X. membranacea*)



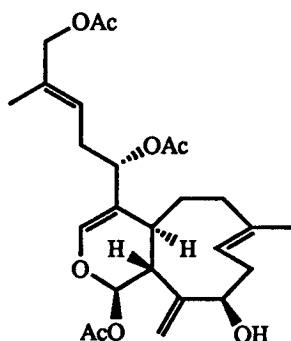
(818)  
(*X. membranacea*)



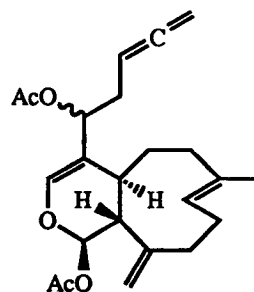
(819)  
(*X. viridis*)



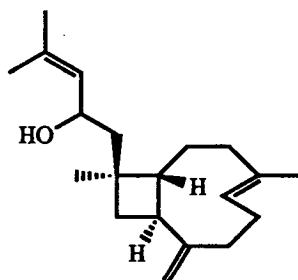
waixenicin-A (820)  
(*Anthelia edmondsoni*)



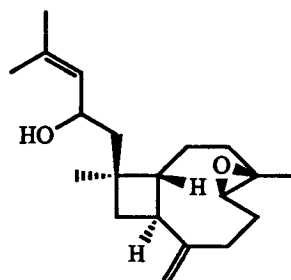
waixenicin-B (821)  
(*A. edmondsoni*)



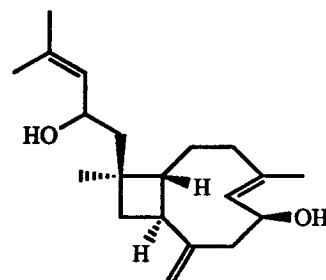
ginamallene (822)  
(*Acalycigorgia* sp.)



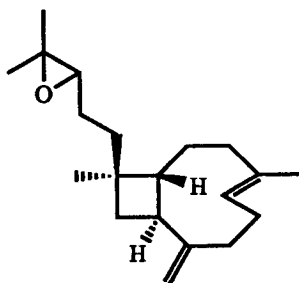
xeniaphyllenol (823)  
(*Xenia* spp.)



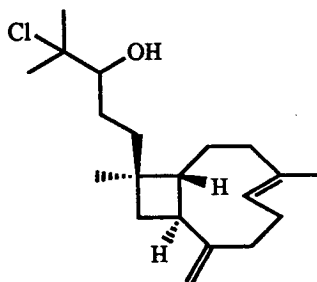
(824)  
(*Xenia* spp.)



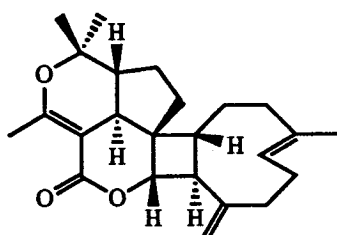
(825)  
(*Xenia* spp.)



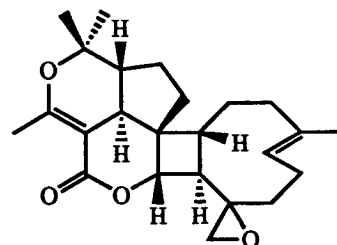
(826)  
(*Nephthea chabrolii*)



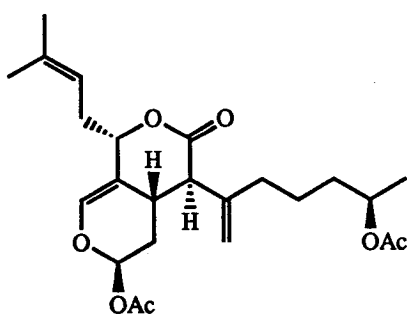
(827)  
(*N. chabrolii*)



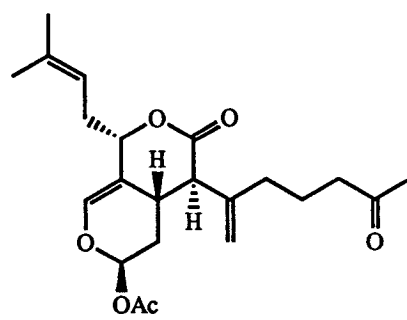
antheliolide A (828)  
(*Anthelia glauca*)



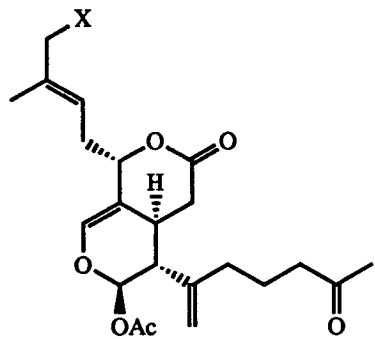
antheliolide B (829)  
(*A. glauca*)



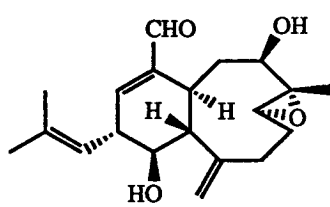
(830)  
(*Efflatounaria* spp.)



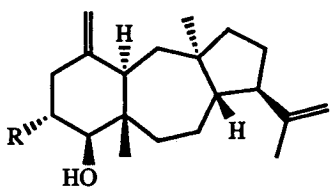
(831)  
(*Efflatounaria* spp.)



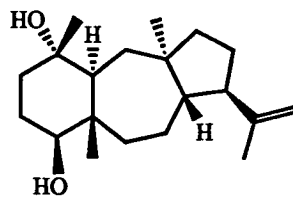
(832, X = OAc) and alcyonide (833, X = H)  
(*Efflatounaria* spp.)



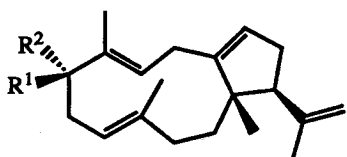
(834)  
(*Efflatounaria* sp.)



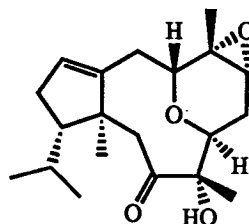
(835, R = H) and (836, R = OH)  
(*Clavularia inflata*)



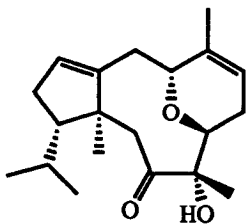
(837)  
(*C. inflata*)



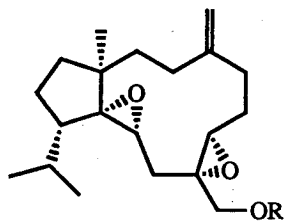
(838, R<sup>1</sup> = OH, R<sup>2</sup> = H) (*C. inflata*,  
*Cespitularia* sp. and *Efflatounaria* sp.)  
(839, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = OH)  
(*Cespitularia* sp. and *Efflatounaria* sp.)



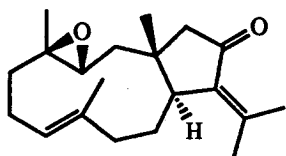
neodolabelline (840)  
(*Clavularia koellikeri*)



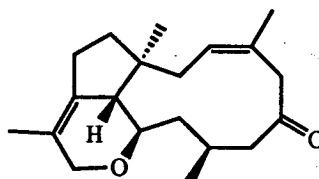
deoxyneodolabelline (841)  
(*Cespitularia* sp.)



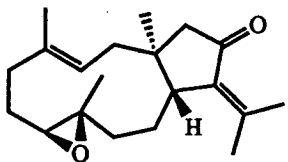
stolonidiol (842, R = H) and acetate  
(843, R = Ac) (*Clavularia* sp.)



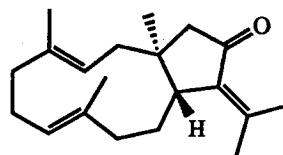
claenone (844)  
(*Clavularia* sp.)



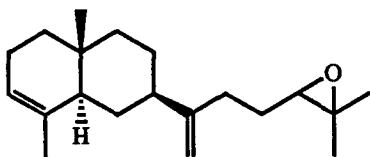
(845)  
(*Clavularia* sp.)



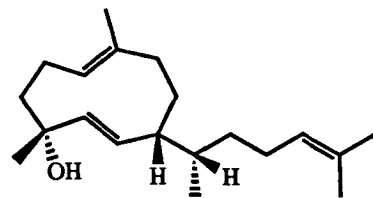
(846)  
(*Eunicea calyculata*)



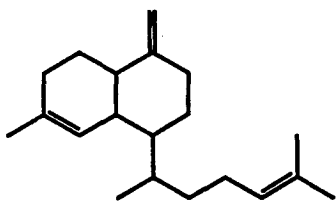
(847)  
(*E. calyculata*)



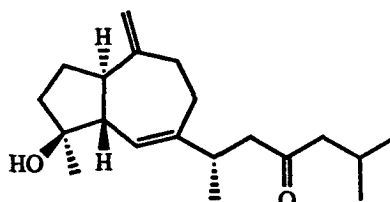
(848)  
(*Nephthea* sp.)



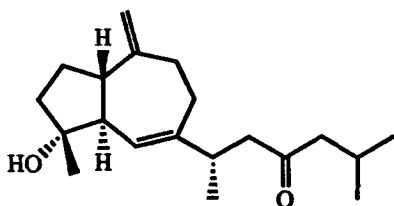
obscuronatin (849)  
(*Xenia obscuronata* and *Eunicea asperula*)



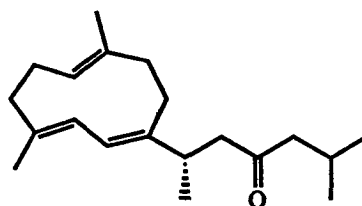
(850)  
(*X. obscuronata*)



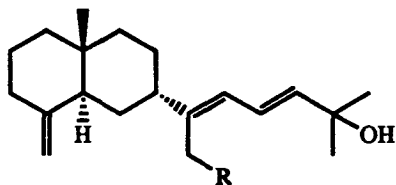
xeniolone (851)  
(*Xenia* sp.)



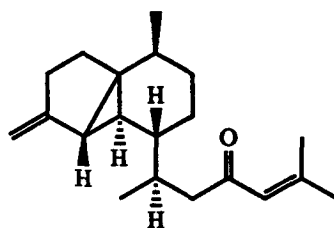
isoxeniolone (852)  
(*Xenia* sp.)



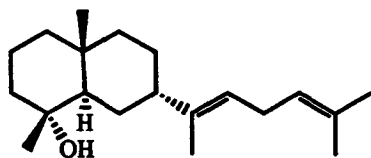
germacrexeniolone (853)  
(*Xenia* sp.)



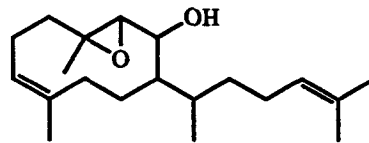
(854, R = H) and (855, R = OH)  
(*Lobophytum hedleyi*)



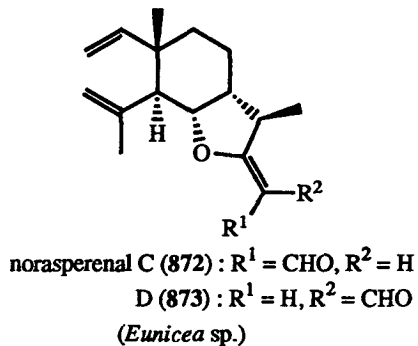
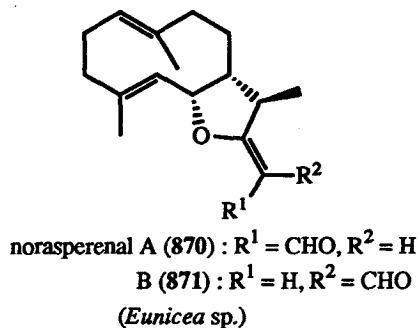
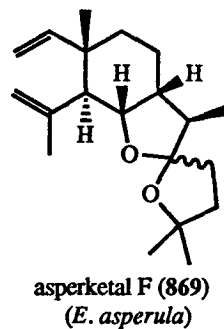
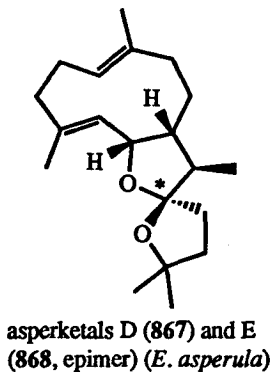
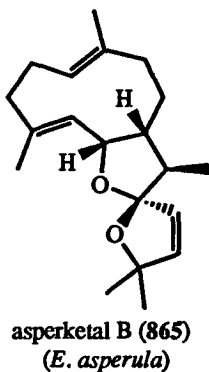
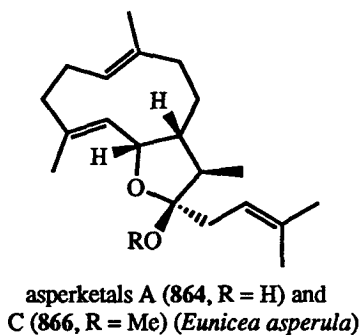
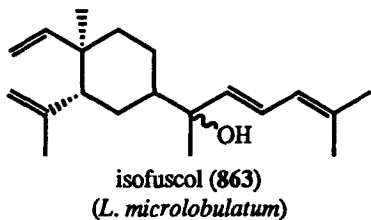
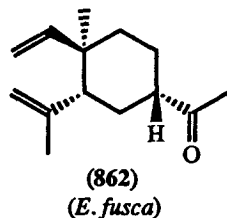
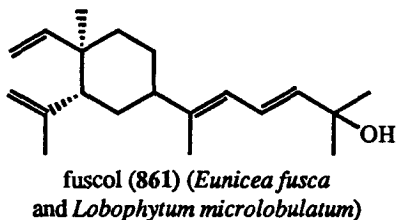
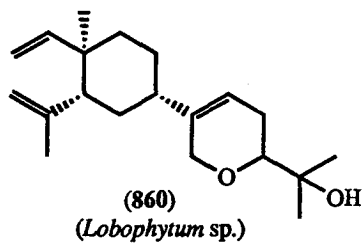
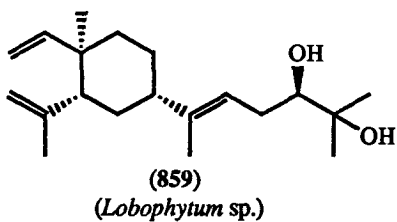
(856)  
(*Lobophytum* spp.)

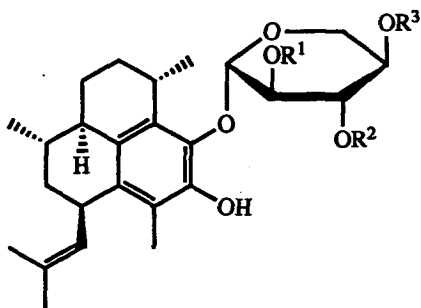


(857)  
(*Lobophytum* spp.)



(858)  
(*Lobophytum* spp.)





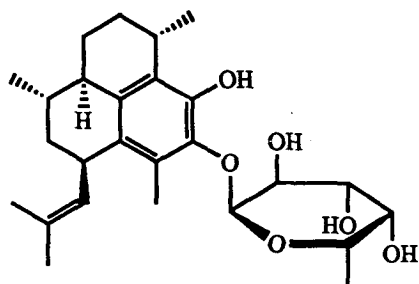
pseudopterodin A (874) : R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H

B (875) : R<sup>1</sup> = Ac, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H

C (876) : R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = H, R<sup>2</sup> = Ac

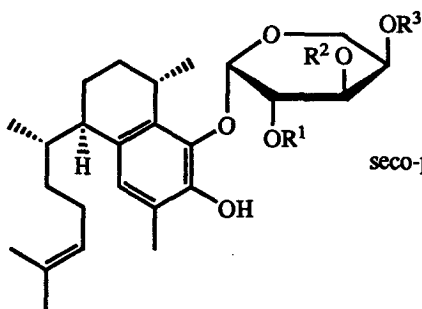
D (877) : R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = Ac

(*Pseudopterogorgia elisabethae*)



pseudopterodin E (878)

(*P. elisabethae*)



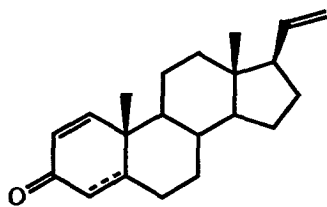
seco-pseudopterodin A (879) : R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H

B (880) : R<sup>1</sup> = Ac, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H

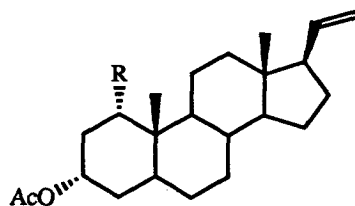
C (881) : R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = H, R<sup>2</sup> = Ac

D (882) : R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = Ac

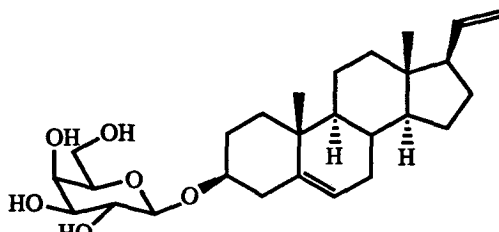
(*P. elisabethae*)



(883) and (884, didehydro)  
(unidentified soft coral and  
*Gersemia rubiformis*)



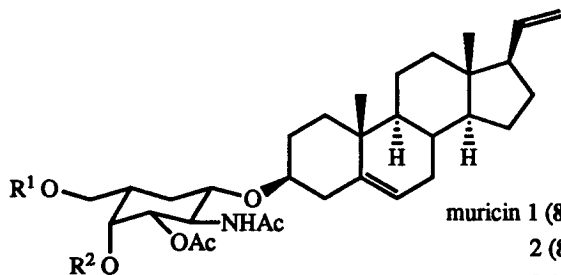
(885, R = H) and (886, R = OH)  
(unidentified soft coral)



(887)

(*Pseudoplexaura wagnaari*)





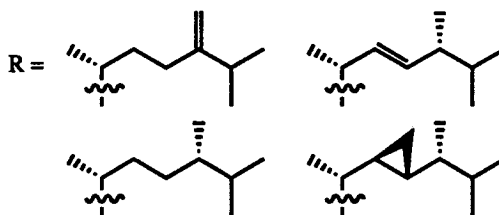
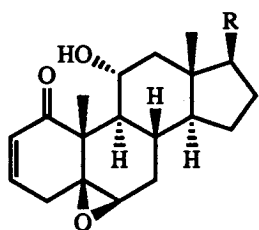
muricin 1 (888) :  $R^1 = R^2 = \text{Ac}$

2 (889) :  $R^1 = \text{COPr}^n$ ,  $R^2 = \text{Ac}$

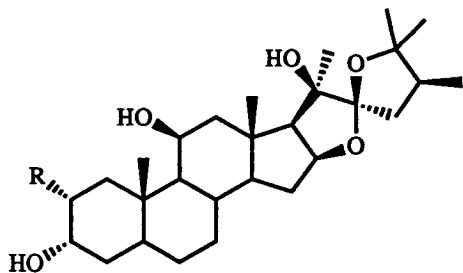
3 (890) :  $R^1 = \text{Ac}$ ,  $R^2 = \text{COPr}^n$

4 (891) :  $R^1 = R^2 = \text{COPr}^n$

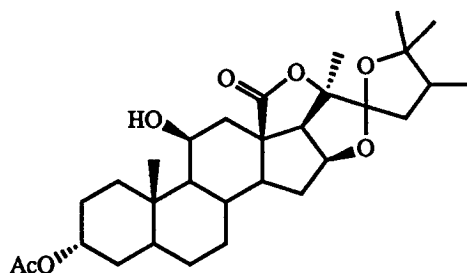
(*Muricea fruticosa*)



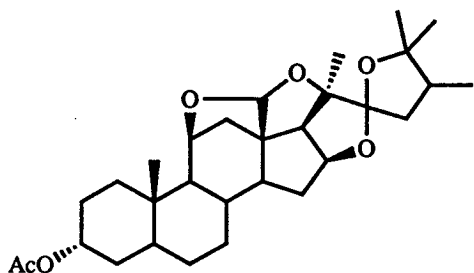
stoloniferones a - d (892 - 895, from upper left to lower right)  
(*Clavularia viridis*)



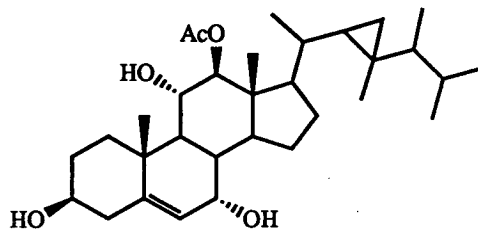
hippurin-1 (896,  $R = \text{H}$ )  
and hippuristanol (897,  $R = \text{OH}$ )  
(*Isis hippuris*)



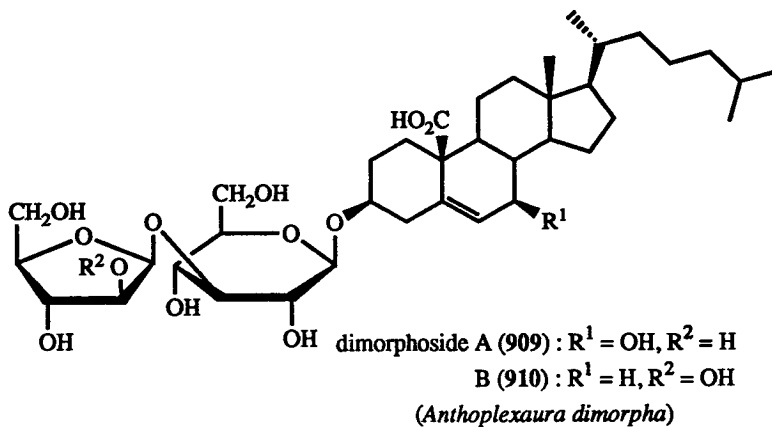
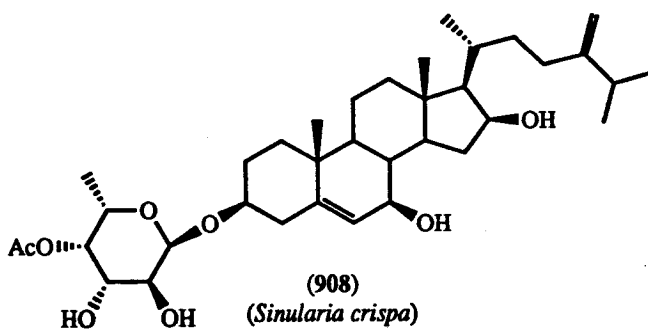
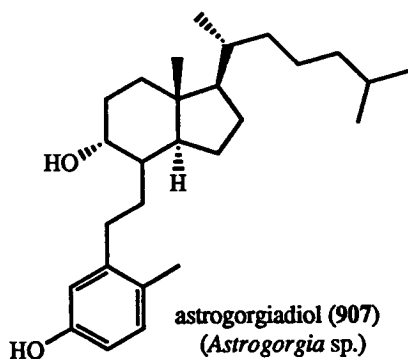
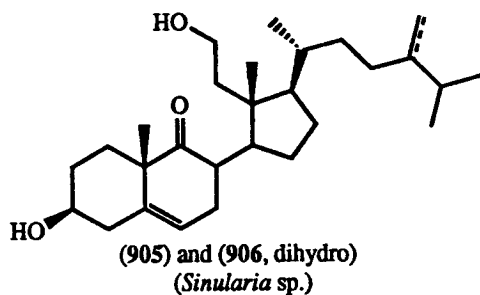
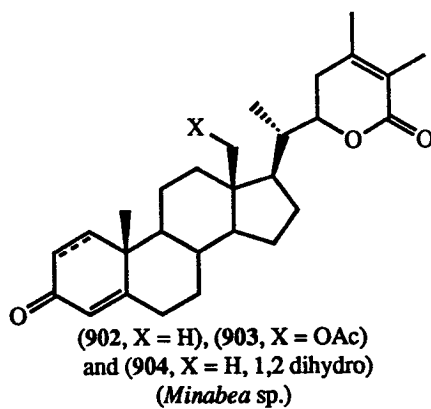
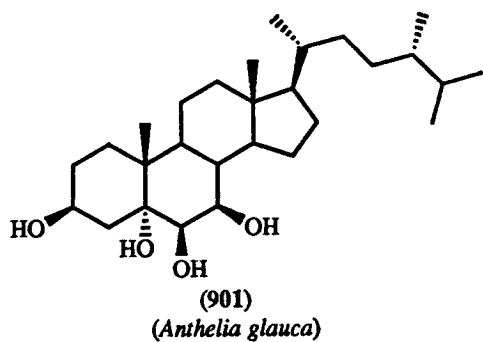
(898)  
(*I. hippuris*)



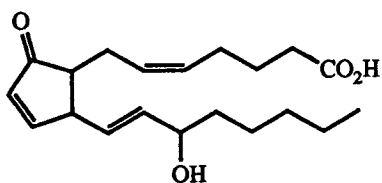
(899)  
(*I. hippuris*)



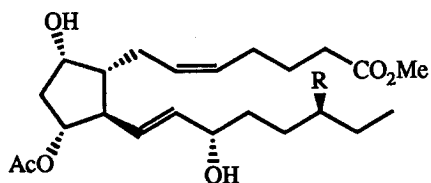
(900)  
(*I. hippuris*)



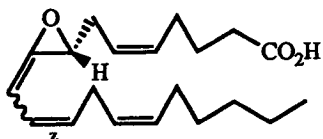




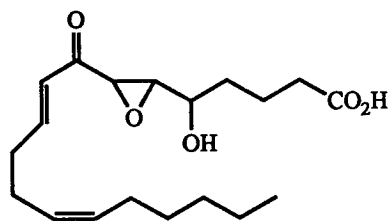
prostaglandin B<sub>2</sub> (921)  
(*Lobophytum carnatum*)



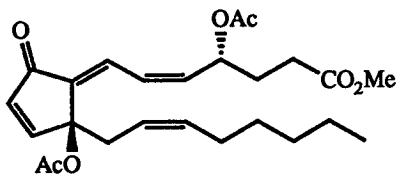
(922, R = H) and (923, R = OAc)  
(*L. depressum*)



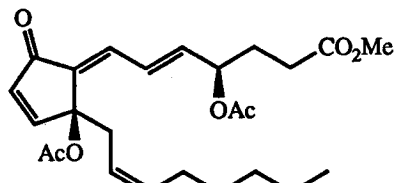
(924)  
(*P. homomalla*)



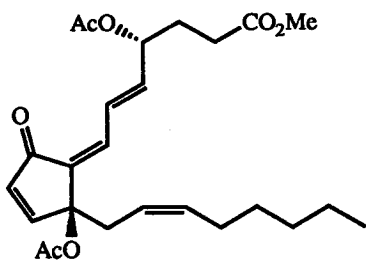
(925)  
(*P. homomalla*)



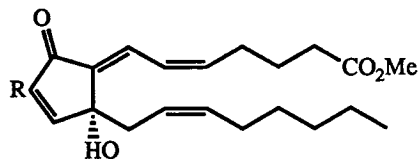
clavulone I (926)  
(*Clavularia viridis*)



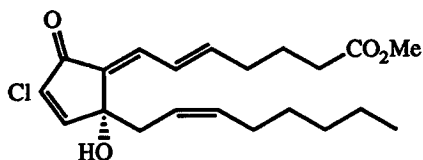
clavulone II (927)  
(*C. viridis*)



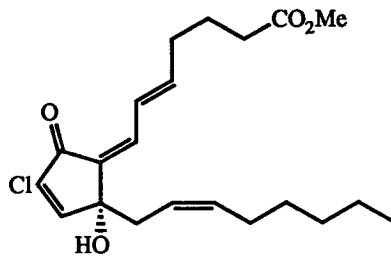
clavulone III (928)  
(*C. viridis*)



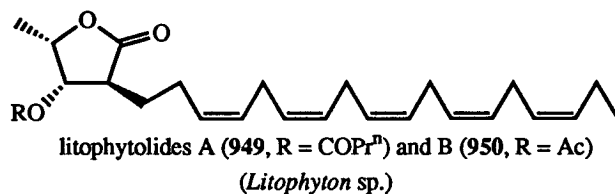
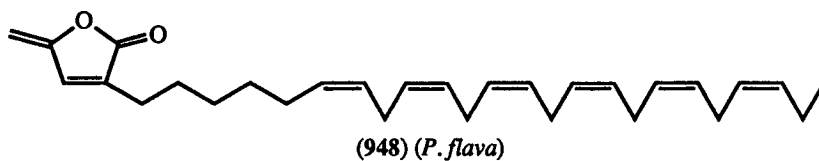
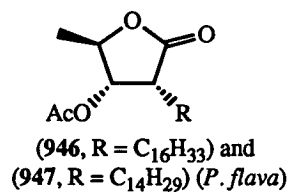
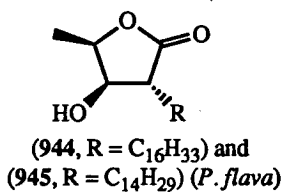
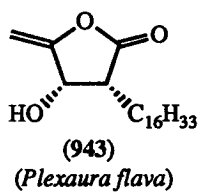
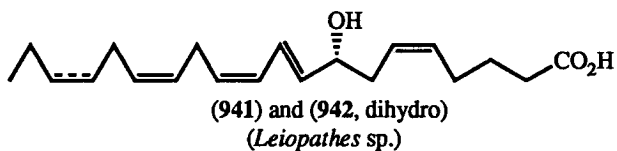
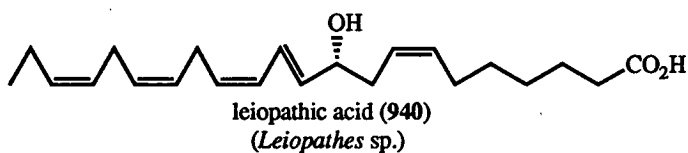
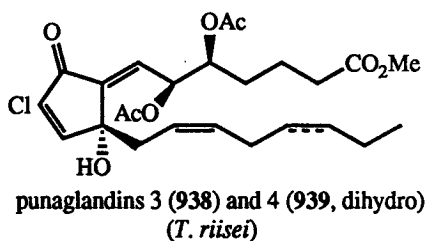
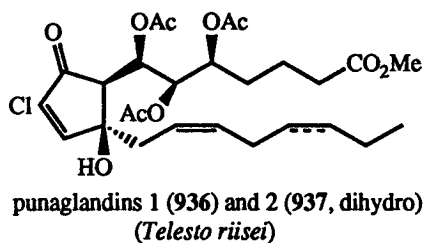
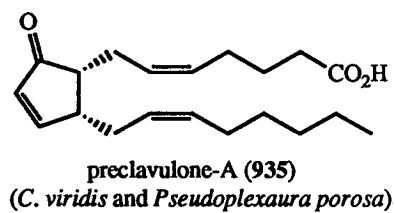
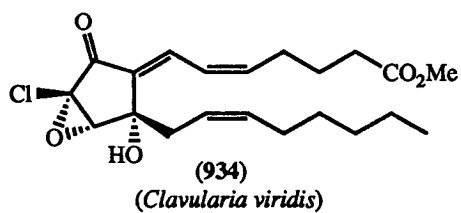
chlorovulone I (929, R = Cl),  
bromovulone I (932, R = Br), and  
iodovulone (933, R = I) (*C. viridis*)

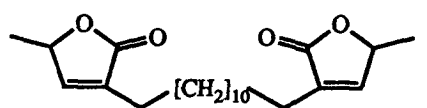


chlorovulone II (930)  
(*C. viridis*)

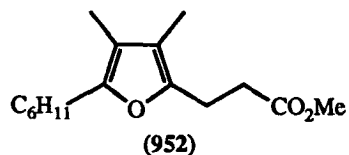


chlorovulone III (931)  
(*C. viridis*)

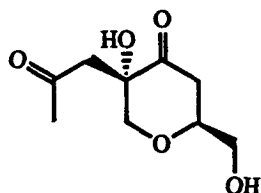




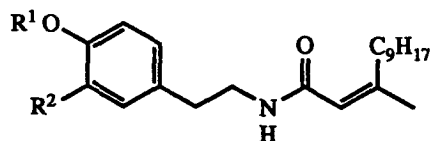
ancepsenolide (951)  
(*Pterogorgia anceps* and *P. guadalupensis*)



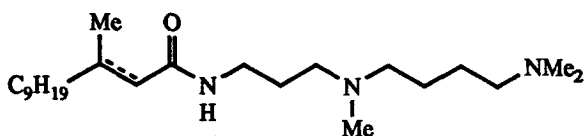
(952)  
(*Sarcophyton glaucum* and *S. gemmatum*)



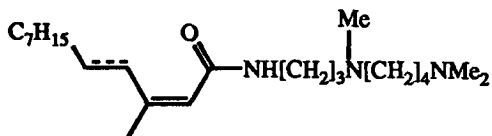
bissectone (953)  
(*Briareum polyanthus*)



(954) :  $R^1 = R^2 = H$   
(955) :  $R^1 = H, R^2 = OMe$   
(956) :  $R^1 = Me, R^2 = OH$   
(*Sinularia flexibilis*)



(957) and (958, dihydro)  
(*S. brongersmai*)



(959) and (960, dihydro)  
(*Sinularia* sp.)

#### 4.3.2. Zoantharians

Zoantharia아강은 Alcyonaria아강과 더불어 Anthozoa강을 양분하는 대단히 큰 분류군이다. 이 아강에 속하는 중요한 생물군으로서는 zoanthids(Zoanthiniaria목), hard corals(Scleractinia목) 및 sea anemones(Actiniaria목)등이 있다. 그러나 alcyonarians의 천연물이 빈번한 출현빈도와 구조의 다양함 및 체내의 높은 농도로 인하여 해면과 더불어 해양 천연물 연구에 있어서 가장 연구가 집중되어 있는 물질들인데 비하여 zoantharians의 천연물은 그 출현빈도가 대단히 미미하여 알려진 물질의 수도 겨우 50을 상회하는 정도이다.

이러한 양 분류군간의 선명한 천연물 화학적 대조의 원인에 대하여는 여러 가지 이론이 있으나 현재까지 널리 인정을 받고 있는 이론은 부착생물의 방어수단에 있어서 화학적 수단과 물리적 수단의 상관관계이다. 즉 alcyonarians와 같이 물리적인 방어수단을 거의 갖지 못하는 생물은 불가피하게 화학적 방어수단 즉 천연물을 다량 생산하게 되나 zoanthids나 hard corals등 calcium carbonate의 단단한 골격을 갖고 있는 생물은 물리적 방어에 주로 의존하게 되어 천연물을 생산하는 경우가 드물고 존재하더라도 그 체내의 농도가 매우 낮은 것이 일반적인 경우이다. 그리고 zoantharians중 sea anemones는 독성물질을 함유하는 경우가 많으나 이들은 대부분 peptide계 거대물질이어서 엄밀한 의미에서 천연물 화학적 범주를 벗어나는 것들이다.

하지만 최근 새로운 생체활성물질의 개발에 대한 절증하는 산·학계의 요구는 오랜기간 도외시 되었던 이들 생물에 대한 천연물 연구를 다시 활발하게 만들고 있다. 또한 최근에 개발된 여러 가지 분광학적 실험방법은 zoantharians에 함유된 미량 천연물의 구조결정을 훨씬 용이하게 만들고 있다. 그리하여 비록 알려진 물질의 수는 많지 않으나 zoantharians의 천연물은 80년대 후반부터 점차 증가하고 있으며 이러한 연구 경향은 미래에도 계속될 것으로 여겨 진다.

Alcyonarians에서 추출된 천연물의 대부분이 terpenoids인데 비하여 zoantharians의 대사물질은 steroids를 제외하고는 terpenoids는 거의 보이지 않으며 amino acids에

서 기원한 alkaloids가 다수를 차지하고 있으며 hard corals와 sea anemones로부터는 alkaloids와 함께 변형된 bases나 polyketides도 소수 추출되었다. Zoantharians의 alkaloids는 여러 개의 연결된 이중결합을 갖고 있어서 특유의 선명한 색조를 나타내는 경우가 많다.

태평양에서 발견되는 zoanthid *Gerardia*(처음에 *Parazoanthus*으로 알려졌음)속으로부터 질소를 함유하는 색소인 pseudozoanthoxanthin들(961)-(962)이 얻어 졌다. (961)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었으며 (962)는 화학적 상호변환에 의하여 결정되었다. 또한 유사한 색소들인 paragraccine I-VII(963)-(969)가 *Parazoanthus gracilis*로부터 얻어 졌다. paragraccines의 구조는 N-methyl기의 수와 위치에서만 서로 차이가 난다.

*Palythoa tuberculosa*로부터 여러 해양생물에서 흔히 볼 수 있는 mycosporine 유도체인 mycosporine Gly(970)이 분리되었다. 계속해서 같은 생물로부터 zwitterionic mycosporine 유도체들인 palythanol(971)과 palythene(972)이 분리되었다. Palythazine(973)과 isopalythazine(974)은 *P. tuberculosa*로부터 얻어진 pyrazine 유도체들이다.

India에 서식하는 군체를 이루는 *Zoanthus*속으로부터 대단히 복잡한 구조를 가진 alkaloids가 추출되었다. 이 계열의 최초의 물질인 zoanthamine(975)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. 이 물질의 aliphatic part는 terpenoids로부터 유래한 것으로 추측되나 확실하지는 않다. 같은 zoanthid로부터 zoanthamine과 함께 lactone이 재구성된 zoanthenamine(976)과 zoanthamide (977)가 분리되었다. (976)과 (977)의 구조는 zoanthamine(975)과 분광 데이터를 비교함으로써 결정되었다. zoanthenamine의 C-22에 존재하는 입체화학적 구조는 NOEDS 측정에 의하여 결정되었다. 동일한 zoanthid로부터 zoanthamine 계열의 새로운 alkaloids (978)-(979)가 분리되었다. 28-Deoxyzoanthenamine(978)과 22-epi-28-deoxy-zoanthenamine (979)의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. Arabian Sea에서 채집한 *Zoanthus*속으로부터 추출된 새로운 유도체 zoanthaminone(980)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의



하여 결정되었다.

Palytoxin(981)의 구조결정과 전합성은 각각 천연물 화학과 유기합성 화학에 있어서 가장 큰 업적중의 하나로 평가되고 있다. Zoanthid *Palythoa toxica*로부터 최초로 분리된 이 물질은 *Palythoa*속의 다른 종에서도 발견되며 비단백질 계열의 독성물질 중에 가장 강력한 독성을 나타내며 구조적으로도 가장 복잡한 물질들중의 하나이다.

Palytoxin의 구조결정은 3단계로 이루어 졌다. 먼저 분광학적 방법에 의하여 구조를 확인할 수 있는 작은 분자들을 얻기 위하여 격렬하지 않은 조건하에서 palytoxin을 분해하는 방법에 대한 연구가 이루어 졌다. 그 이후 10년 동안에 이루어진 각고의 노력끝에 Moore와 Hirata는 각각 독립적으로 화학적 방법과 분광학적 방법에 의하여 이 물질의 구조를 발표했다. 특히 Moore는 주로 고분해능(high resolution)  $^1\text{H}$  NMR 데이터에 의하여 이 물질의 입체화학적 구조를 제시했다. 최근 Kishi 그룹의 오랜 노력에 의하여 이루어진 전합성결과에 의하면 Moore와 Hirata가 제시한 구조는 palytoxin에 존재하는 64개의 손대칭 중심(chiral center)들중에 단지 11개만이 틀렸다는 것이 확인되었다.

*Palythoa toxica*와 Ishigaki 군도에서 채집한 *Palythoa*속으로부터 palytoxin(981) 외에도 부대사물질로 homopalytoxin(982), bishomopalytoxin(983), neopalytoxin(984) 및 deoxypalytoxin(985)이 분리되었다. 이 물질들의 구조는 palytoxin과 분광 데이터를 비교함으로써 결정되었다.

*Gerardia savaglia*로부터 갑각류 탈피 호르몬인 ecdysterone(986)이 대량으로 추출되었다. Ecdysterone은 갑각류에 의한 포획을 억제하는 화학적 방어제로서의 역할을 한다. 또한 동일한 생물로부터 유사한 물질인 geradiasterone(987)이 추출되었다.

Sea anemone(Actiniaria)의 대사물질은 대단히 드물게 알려져 있다. 먼저 *Anemonia sulcata*로부터 새로운 sphingosine 유도체인 (988)이 분리되었으며 이 물질의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. Sea anemone *Bunodosoma caissarum*으로부터 특이한 purine 유도체인 caissarone(989)이 분리되었으며 이 물질의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. *Sagartia troglodytes*의 시료로

부터 또 다른 새로운 purine 유도체인 3-methyl-6-methylamino-2-methylimino-9H-purine(990)이 얻어 졌으며 이 물질의 구조 역시 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다.

Calliactine은 1940년에 sea anemone *Calliactis parasitica*로부터 처음으로 분리된 색소이다. 이 물질의 구조는 아직까지 확실하지 않으나 분광 및 화학적 데이터에 의하여 (991)의 구조가 제시되었다. 이러한 polycyclic heteroaromatic compounds는 해면이나 원색동물에서 주로 추출되는 것으로 강장동물에서 추출된 것으로는 calliactine이 유일한 예이다.

Sea anemones와 anemone fish라는 특정한 종들 사이에 일어나는 공생관계는 아주 흥미 있는 현상이다. Amphikuemin(992)은 sea anemone *Radianthus kuekenthalii*에 의해서 생성된 pyridinium 대사물질로서 anemone fish *Amphiprion perideraion*을 유인한다.

Hard corals(scleractinian corals: Scleractinia)의 대사물질은 그 수는 많지 않으나 amino acids, aromatics등 shikimic acid pathway에서 기원한 물질과 bases, steroids등이 고루 분포하고 있다. 지중해에서 발견되는 *Astroides calycularis*로부터 유명한 indole guanidines인 aplysinopsin(993), 6-bromoaplysinopsin(994) 및 대응하는 두 개의 N-propionyl 유도체인 (995)와 (996)이 분리되었다. Aplysinopsin과 그 유도체들은 예전에는 해면에서만 발견되는 대사물질들로 여겨 졌다. 그러나 이와 같이 전혀 관계가 없는 생물로부터 동일한 물질들이 다수 추출되는 것은 aplysinopsins의 진정한 생산주체가 공생하는 미생물일 것이라는 추측을 가능케 한다.

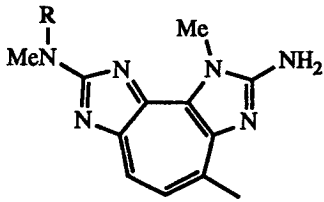
Philippine에서 채집한 stony coral *Tubastrea*속으로부터 2개의 새로운 aplysinopsin 유도체들인 (997)과 (998)이 얻어 졌다. 이들은 각각 E와 Z 이성체의 5:2 혼합물로 발견된다. 지중해에서 발견되는 *Leptopsammia pruvoti*로부터 유사한 화합물들인 (999)와 (1000)이 입체 이성체의 1:1 혼합물로 얻어 졌다. 새로운 aplysinopsin 유도체들의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었으며 합성에 의하여 확인되었다. E/Z 이성체들의 혼합물은 광에 의한 자리옮김 반응의 결과이다. 또

한 일본에서 발견되는 *Tubastrea aurea*의 시료로부터 이전에 해변에서 분리되었던 aplysinopsin(993)과 함께 항바이러스 효과를 보이는 aromatic guanidine tubastrine(1001)이 추출되었다. Tubastrine의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다.

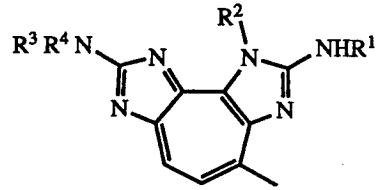
지중해에 서식하는 anthozoan *Astroides calycularis*로부터 3-methyl-L-erythro-bioptrin(1002)이 분리되었으며 이 물질은 L-biopterin으로부터 합성되었다. 3-Methyl-L-erythro-bioptrin은 3T3와 CEF 세포의 성장을 억제한다. *Echinopora lamellosa*로부터 육상 천연물로서 알려진 neodunol methyl ether(1003)가 추출되었다.

Tubastrine(1004)은 특이한 골격을 가진 alkaloid로서 stony coral인 *Tubastrea micrantha*에서 분리되었다. 이 물질은 육상 천연물로 발견되는 alkaloid rohitukine의 bis-p-bromobenzoate인 것으로 여겨진다. 또한 Palau에서 채집한 *T. micrantha*의 시료로부터 고농도의 3-bromobenzoic acid(1005)와 함께 부대사물질들로 1,8-dihydroxy-anthraquinone(1006), 7-hydroxy-1,8-dimethoxy-2,3-methylenedioxyanthraquinone(1007), 2-bromo-4-carboxy-1-hydroxyanthraquinone(1008) 및 2'-hydroxy-2,4,4'-trimethoxychalcone(1009)이 얻어졌다. 이들은 shikimic acid와 polyketide에서 기원한 부분이 결합된 mixed biosynthetic products이다.

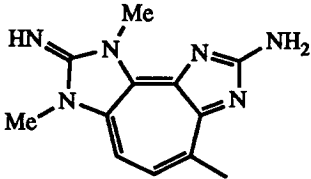
*Echinopora lamellosa*로부터 육상 천연물인 smilagenin(1010)이 분리되었다. 갑은 동물로부터 알려진 물질들인 pentacyclic triterpenoid인 glycyrrhetic acid(1011), 대응하는 acetate(1012), 3 $\beta$ -acetoxy-11-deoxoglycyrrhetic acid(1013)와 함께 새로운 lactones (1014)-(1015)가 얻어졌다.



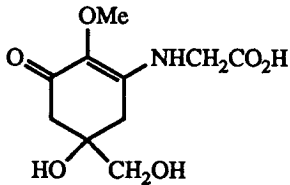
pseudozoanthoxanthins (961, R = Me)  
and (962, R = H) (*Gerardia* sp.)



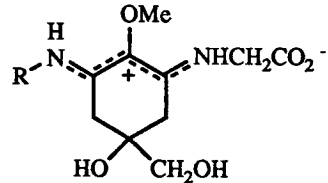
paragracine -I (963) :  $R^1 = R^3 = R^4 = \text{Me}, R^2 = \text{H}$   
 -II (964) :  $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{Me}$   
 -III (965) :  $R^1 = \text{H}, R^2 = R^3 = R^4 = \text{Me}$   
 -V (967) :  $R^1 = R^3 = R^4 = \text{H}, R^2 = \text{Me}$   
 -VI (968) :  $R^1 = R^3 = \text{Me}, R^2 = R^4 = \text{H}$   
 -VII (969) :  $R^1 = R^2 = \text{H}, R^3 = R^4 = \text{Me}$   
 (*Parazoanthus gracilis*)



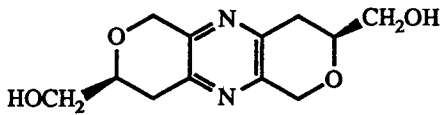
paragracine-IV (966)  
(*P. gracilis*)



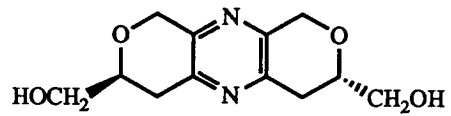
mycosporine-Gly (970)  
(*Palythoa tuberculosa*)



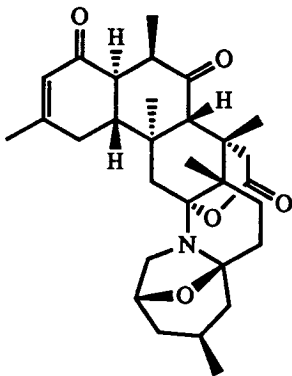
palythanol (971) :  $R = -\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{OH}$   
 palythene (972) :  $R = -\text{CH}=\text{CHCH}_3$   
 (*P. tuberculosa*)



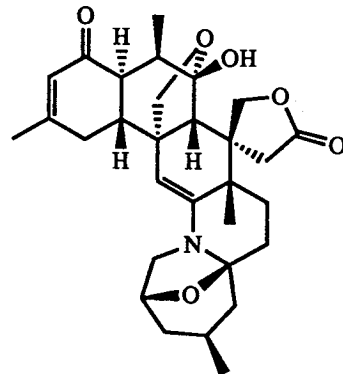
palythazine (973)  
(*P. tuberculosa*)



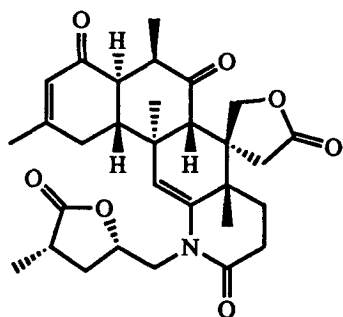
isopalythazine (974)  
(*P. tuberculosa*)



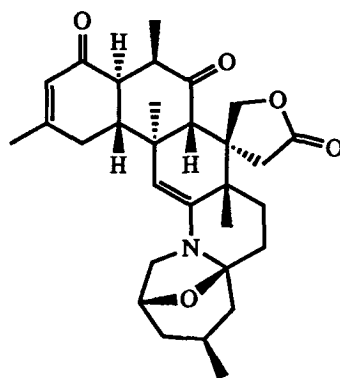
zoanthamine (975)  
(*Zoanthus* sp.)



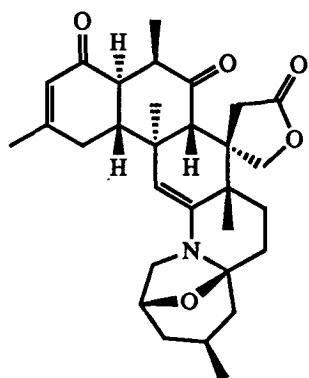
zoanthenamine (976)  
(*Zoanthus* sp.)



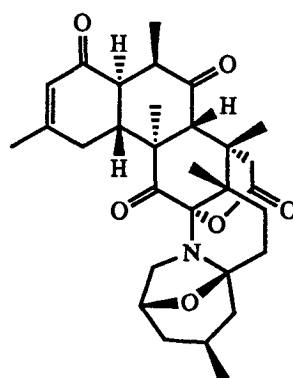
zoanthamide (977)  
(*Zoanthus* sp.)



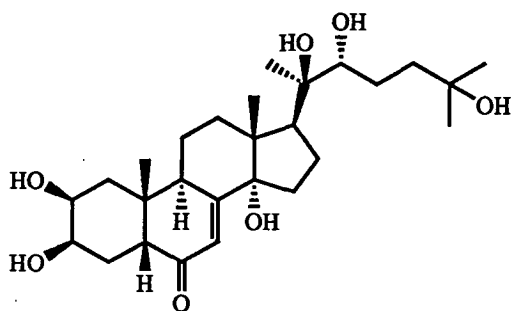
28-deoxyzoanthamine (978)  
(*Zoanthus* sp.)



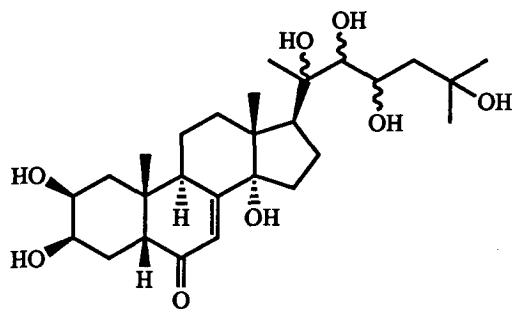
22-*epi*-28-deoxyzoanthamine (979)  
(*Zoanthus* sp.)



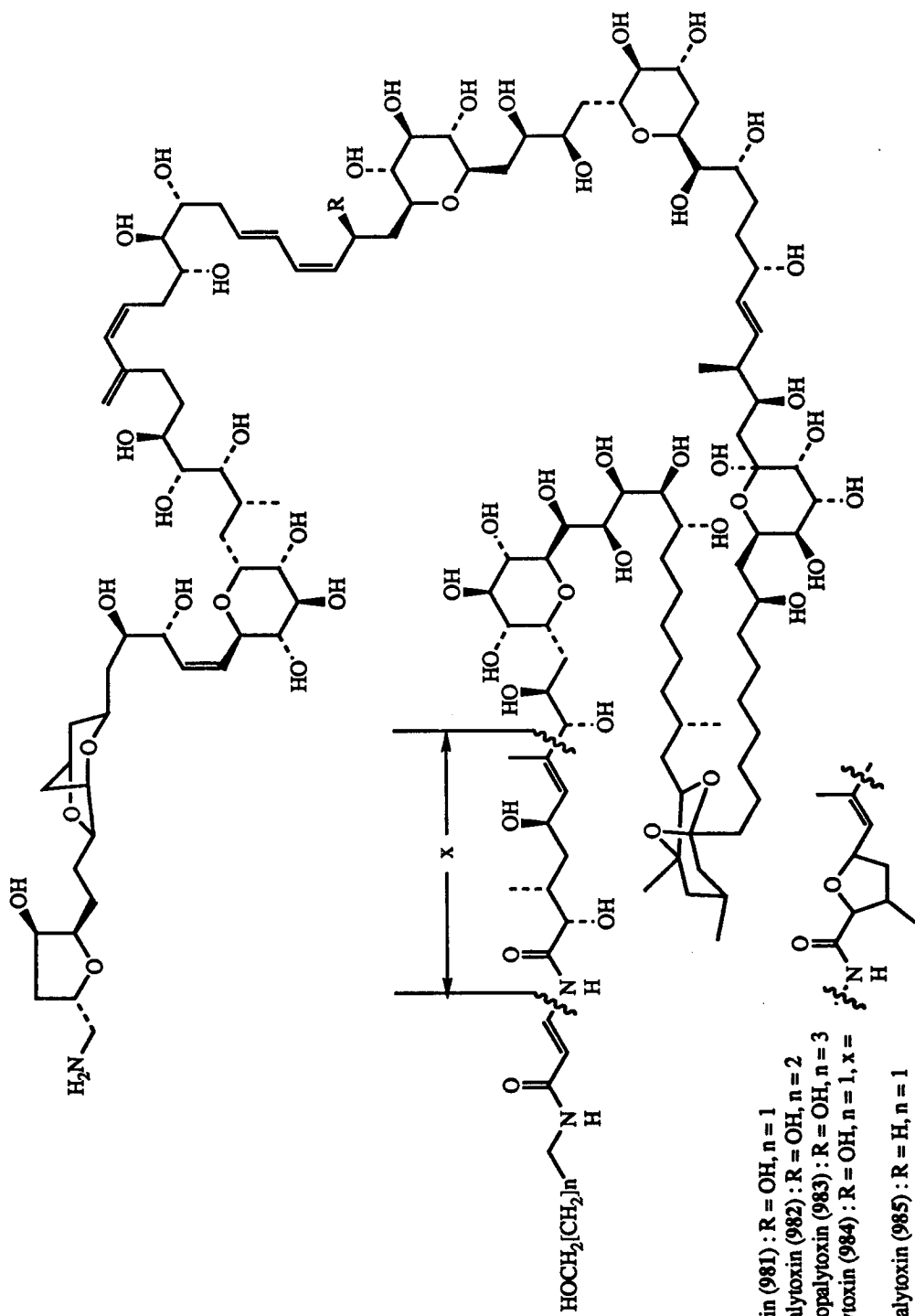
zoanthaminone (980)  
(*Zoanthus* sp.)

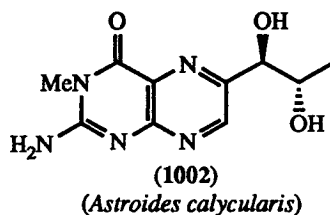
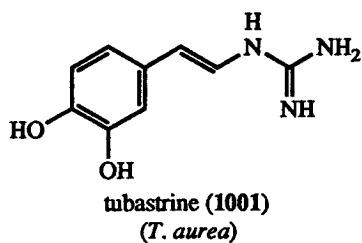
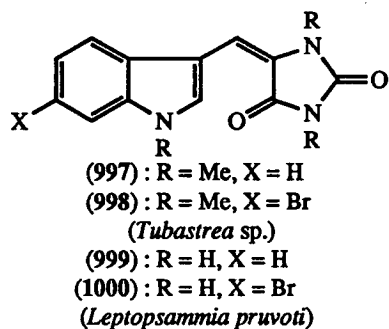
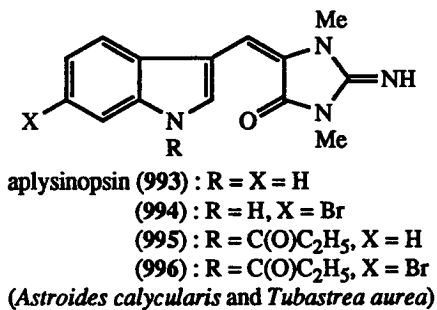
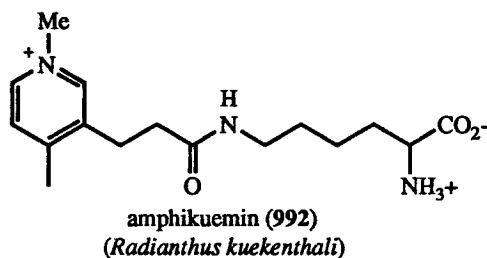
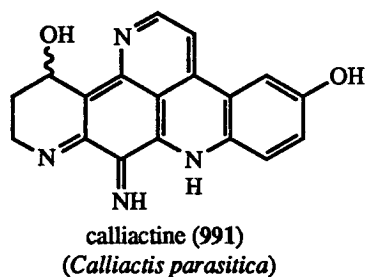
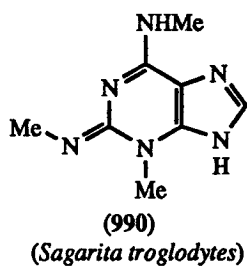
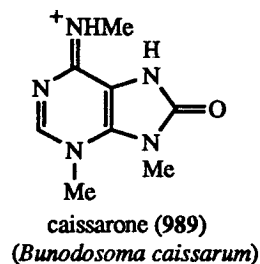
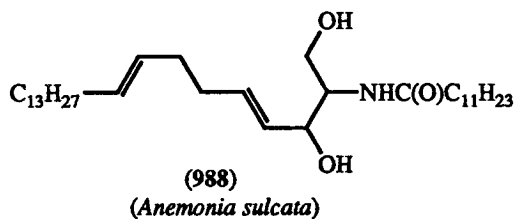


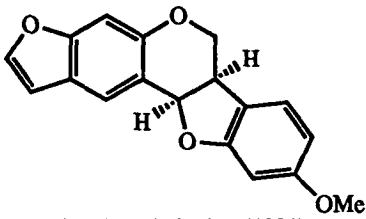
ecdysterone (986)  
(*Gerardia savaglia*)



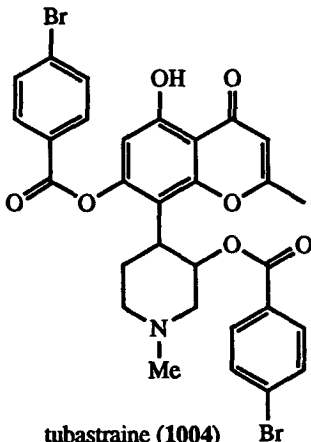
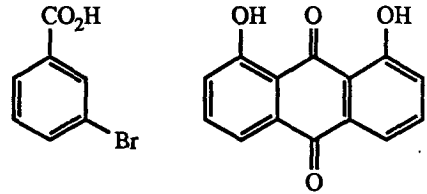
geradiasterone (987)  
(*G. savaglia*)



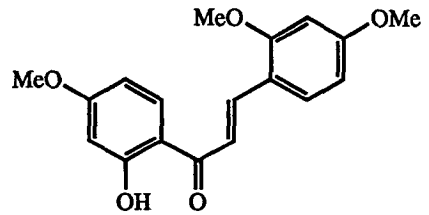
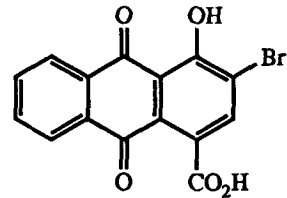
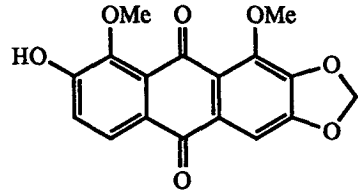




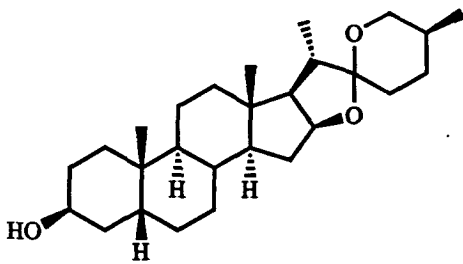
neodunol methyl ether (1003)  
(*Echinopora lamellosa*)



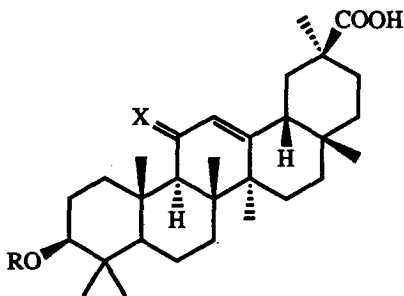
tubastraine (1004)  
(*Tubastrea micrantha*)



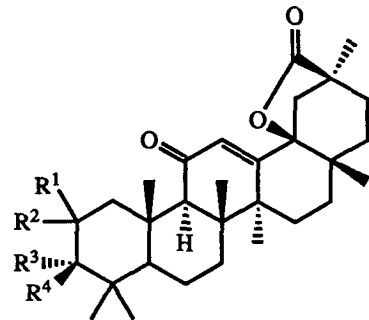
(1005 - 1009, from top to bottom)  
(*T. micrantha*)



smilagenin (1010)  
(*Echinopora lamellosa*)



glycyrrhetic acid (1011) : R = H, X = O  
(1012) : R = Ac, X = O  
(1013) : R = Ac, X = H<sub>2</sub>  
(*E. lamellosa*)



echinolactone A (1014) : R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H, R<sup>4</sup> = OAc  
B (1015) : R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Br, R<sup>3</sup>R<sup>4</sup> = O  
(*E. lamellosa*)



### 4.3.3. Hydrozoans

Cnidaria아문에는 Anthozoa강 이외에도 Hydrozoa(hydroids), Scyphozoa(jelly fish), Cubozoa강 등이 포함된다. 분류학자들은 이들 세 강을 합하여 Medusozoa아문으로 부르기도 한다(이 경우 Anthozoa 역시 아문으로 승격되며, Cnidaria아문 대신 Coelenterata문이 모든 강장동물을 포함하는 가장 큰 분류체계가 된다). 천연물 화학적 측면에서 볼 때 이들 세 강은 Anthozoa에 비하여 비교할 수 없을 정도로 미미한 위치를 차지하고 있다.

해양 천연물 화학에서 이들 생물이 도외시 되었던 이유로는 효소체계가 판이하여 다량의 대사물질을 생성하지 않는다는 것도 충분한 설득력을 가질 수 있겠으나 가장 큰 이유는 이들의 대부분이 유영생활을 하고, 체내의 수분함유량이 너무 커서 대사물질의 연구를 하기에 충분한 양의 고형조직을 얻기가 대단히 어렵다는 점이다. 그리하여 이들의 화학성분에 대한 연구는 엄밀히 말하여 천연물 화학의 범위를 벗어나는, protein계 독성물질에만 집중되었다. 그러나 최근 몇 종의 부착 hydroids에 대한 연구 결과 anthozoans와 마찬가지로 이들 생물 역시 독특한 대사물질을 함유하고 있을 가능성이 높다는 것이 밝혀져 전 Medusozoa 혹은 최소한 Hydrozoa에 한하여서는 천연물 연구의 가치가 재인식되고 있다.

현재까지 밝혀진 20 여종의 대사물질을 살펴 보면 무엇보다도 polyketide에서 기원한 hydroxyanthraquinones가 다수를 차지하고 있다. 이들 polyketides가 단 한 종류의 생물 즉 British Columbia에서 채집된 *Garveia annulata*로부터 추출되기는 하였으나, 해양 천연물중 그 출현빈도가 대단히 낮은 aromatic polyketides가 다수 추출된 사실은 hydroids 역시 독특한 2차 대사 효소체계를 갖고 있음을 보여 준다. 이 계열에 속하는 최초의 물질인 garveatin A(1016)는 오렌지색을 띠는 anthracen-1(4H)-one 유도체이다. Garveatin A는 항미생물 효과를 보여 주며 이 물질의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다.

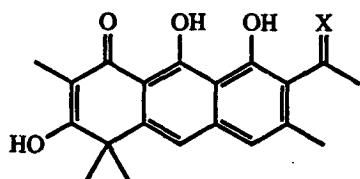
*G. annulata*의 다른 시료로부터 항미생물 효과를 보여주는 대사물질들인

garveatin B(1017), garveatin C(1018), 2-hydroxygarvin A(1019) 및 garvin A quinone(1020)이 분리되었다. Garvin A quinone의 구조는 대응하는 monoacetate의 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었으며 (1017)-(1019)의 구조는 분광 데이터 분석 및 화학반응에 의하여 결정되었다.

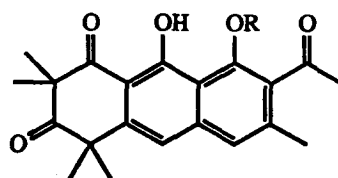
*G. annulata*의 또 다른 시료로부터 새로운 anthracenone 유도체들이 부대사물질로 분리되었다. 분해된 anthracene인 annulin A(1021)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었으며 annulin B(1022)의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. Garvins A(1023)와 B(1024), garveatin D(1025), garvalones A(1026)와 B(1027) 및 이합체 인공물(1028)의 구조는 분광 및 화학 데이터에 의하여 결정되었다.

Hydroid *Aglaophenia pluma*는 척색동물(tunicates)에서 발견된  $\beta$ -carbolines와 구조적으로 유사한 세 개의 alkaloids (1029)-(1031)를 함유하고 있다. 이 물질들의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었으며 합성에 의하여 확인되었다. 일본에서 발견되는 hydroid *Solanderia secunda*는 세 개의 phospholipids (1032)-(1034)를 포함하고 있다. 이 물질들은 용혈 효과(haemolytic effect)를 보인다.

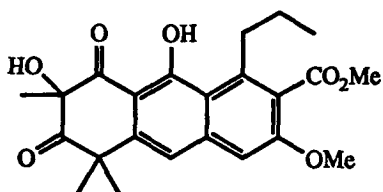
Hydroid *Eudendrium glomeratum*으로부터 polyhydroxylated sterol인 (22E)-2 $\alpha$ ,16 $\alpha$ ,18-triacetoxy-cholest-5,22-dien-3 $\alpha$ -ol(1035), 2 $\alpha$ ,15 $\beta$ ,18-triacetoxy-24-methylene-cholest-5-en-3 $\alpha$ -ol(1036) 및 2 $\alpha$ ,7 $\beta$ ,15 $\beta$ ,18-tetra-acetoxycholest-5-en-3 $\alpha$ -ol(1037)이 분리되었다. 지중해에서 발견된 *E. glomeratum*의 시료에서는 polyhydroxylated sterol인 2 $\alpha$ ,16 $\beta$ ,18-triacetoxy-cholest-5-en-3 $\alpha$ -ol(1038)과 7 $\beta$ ,15 $\beta$ ,18-triacetoxy-cholest-5-en-3 $\alpha$ -ol(1039)이 추가로 분리되었다.



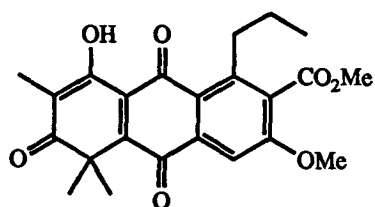
garveatin A (1016) : X = O  
B (1017) : X = H<sub>2</sub>



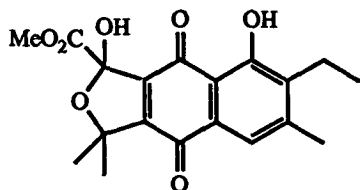
garveatin C (1018) : R = Me  
D (1025) : R = H



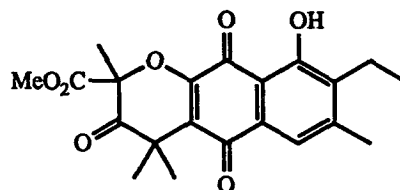
2-hydroxygarvin A (1019)



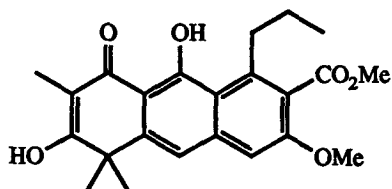
garvin A quinone (1020)



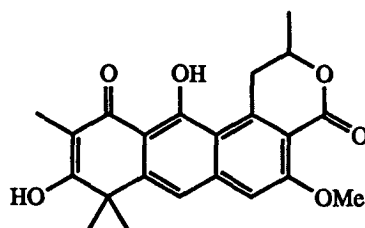
annulin A (1021)



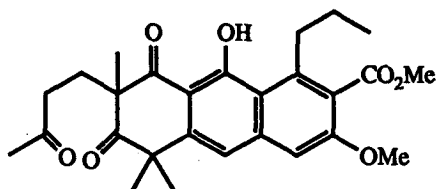
annulin B (1022)



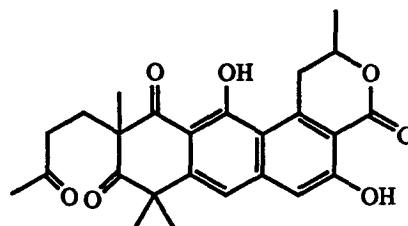
garvin A (1023)



garvin B (1024)

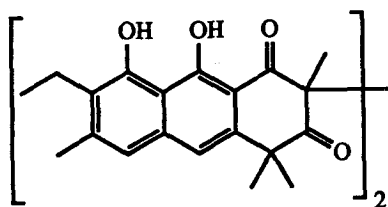


garvalone A (1026)

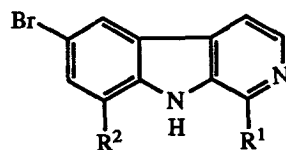


garvalone B (1027)

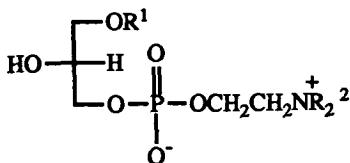
aromatic polyketides isolated from *Garveia annulata*



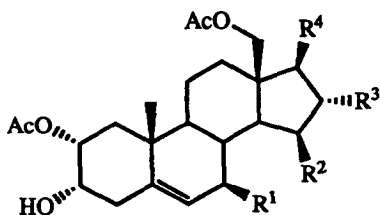
(1028)  
(*Garveia annulata*)

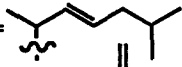
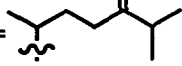
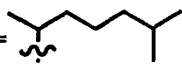


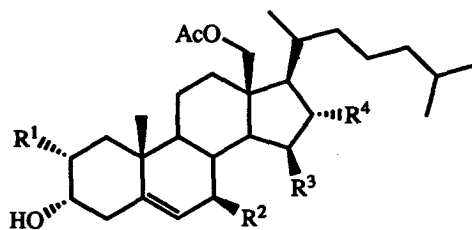
(1029) :  $R^1 = \text{Et}, R^2 = \text{H}$   
 (1030) :  $R^1 = \text{Me}, R^2 = \text{H}$   
 (1031) :  $R^1 = \text{Et}, R^2 = \text{Br}$   
 (*Agalophenia pluma*)



(1032) :  $R^1 = \text{C}_{16}\text{H}_{33}, R^2 = \text{Me}$   
 (1033) :  $R^1 = \text{C}_{14}\text{H}_{29}, R^2 = \text{Me}$   
 (1034) :  $R^1 = \text{CH}=\text{CHC}_{14}\text{H}_{29}, R^2 = \text{H}$   
 (*Solanderia secunda*)



(1035) :  $R^1 = R^2 = \text{H}, R^3 = \text{OAc}, R^4 =$    
 (1036) :  $R^1 = R^3 = \text{H}, R^2 = \text{OAc}, R^4 =$    
 (1037) :  $R^1 = R^2 = \text{OAc}, R^3 = \text{H}, R^4 =$    
 (*Eudendrium glomeratum*)



(1038) :  $R^1 = R^4 = \text{OAc}, R^2 = R^3 = \text{H}$   
 (1039) :  $R^1 = R^4 = \text{H}, R^2 = R^3 = \text{OAc}$   
 (*E. glomeratum*)

## 제 5 장. 이끼벌레의 대사물질

### 5.1. 연구의 배경

이끼벌레류(=苔形動物, bryozoans, phylum Bryozoa)는 현재 지구상의 한대에서 열대까지의 거의 전해역에 걸쳐 5,000이상의 종이 생존하고 있어 현생동물의 문중 중요한 종류중의 하나이다. 그러나 이들의 천연물에 대한 연구는 별로 활발하지 못하여 알려진 물질의 수도 50을 조금 상회하는 정도이다. 그 주된 이유는 이 종류의 동물이 단단한 기질의 표면에 얇게 늘어 붙어 군체를 형성하고 있기 때문에 화학적인 성분을 조사할 만큼 충분한 시료의 채취에 어려움이 많기 때문이다.

Bryozoans에 대한 연구에 빈번히 부딪치는 또 한 가지의 문제점은 bryostatins등 이들 동물에서 발견된 생리 활성물질들이 일반적으로 그 농도가 매우 낮다는 점이다.(1 ton의 시료에서 수 mg 내지는 그 이하) 그 이유는 이들 천연물이 이끼벌레에 의하여 생합성 된 것이 아니고 공생하는 bacteria에 의하여 합성된 것으로 추측되나 아직 직접적인 증거는 발견되지 않고 있다.

이러한 여러 가지 문제점에도 불구하고 bryozoans의 천연물에 관한 연구는 끊임 없이 전개되고 있다. 이것은 이들 생물에서 추출된 물질의 상당수가 다른 생물의 대사물질과는 다른 독특한 구조를 갖고 있으며 강력한 생리활성물질의 추출빈도 또한 높기 때문이다. 그리하여 bryozoans의 천연물에 대한 연구는 미래에도 더욱 발전할 것으로 생각된다.

### 5.2. 생물학적 특징과 분류

Bryozoans(Phylum Bryozoa=Polyzoa=Ectoprota)는 바다와 민물에 서식하고 있으며 우리나라에서는 Stenolaemata(狹喉綱)에 14종, Gymnolaemata(裸喉綱)에 81종으로 모두 98종이 밝혀져 있다.

주로 군체를 형성하고 다른 동식물이나 바위 위에 부착하는 동물로서, 군체의 모양은 나무모양, 덩어리모양, 평면으로 넓게 부착하는 것등 여러 가지가 있다. 군체는 모두 석회질을 가지고 있어서 딱딱하지만 나무모양의 것은 키틴질의 관절을 가지고 있으며 또 한천질에 싸여 있는 것도 있다. 이들의 특징을 요약하면 다음과 같다.

1. 체강동물중 선구동물에 속하고 체질성이 아니다.
2. 군체성이고 대부분이 고착생활을 한다.
3. 소화계는 U장 모양이고 항문은 촉수관(총담)의 밖에 있다.
4. 배설계, 순환계, 호흡계가 있다.
5. 보통 암수한 몸이다.
6. 무성생식은 출아법에 의한다.

Bryozoans는 담수종이 속하는 Phylactolaemata(被喉綱)를 포함해서 Stenolaemata(狹喉綱), Gymnolaemata(裸喉綱)으로 나뉜다. 천연물 화학적으로 연구된 속과 그들의 분류학상 위치를 살펴 보면 다음과 같다.

Class	Order	Family	Chemically investigated genera
Stenolaemata	Cyclostomata	Diaperoeciidae	<i>Diaperoecia</i>
		Heteroporidae	<i>Heteropora</i>
Gymnolaemata	Ctenostomata	Alcyonidiidae	<i>Alcyonidium</i>
		Vesiculariidae	<i>Zoobotryon</i>
	Cheilostomata	Bugulidae	<i>Bugula, Sessibugula</i>
		Flustridae	<i>Flustra, Hinksinoflustra</i>
		Flustridae	<i>Chartella</i>
		Scrupocellariidae	<i>Tricellaria</i>
		Vittaticellidae	<i>Costaticella</i>
		Escharellidae	<i>Hippodiplosia</i>
		Myriaporidae	<i>Myriapora</i>
		Reieporidae	<i>Phidolopora</i>

Table 5-1. Chemically investigated genera in bryozoans and their taxonomical classifications.

### 5.3. 이끼벌레의 대사물질

Bryozoans에 대한 천연물 화학적 연구는 채집의 어려움으로 인하여 상당히 제한되어진다. 그 결과 알려진 bryozoans의 천연물은 아직 그 수가 적으므로(50 여) 전체적인 경향을 파악하기에는 어려움이 많다. 뿐만 아니라 생합성적 근원도 mevalonate, amino acids, shikimic acid, polyketides, mixed biosynthesis등으로 대단히 다양하다. 그리하여 특이한 대사물질들이 계속적으로 발견됨에도 불구하고 이 동물문의 천연물의 대표적인 계열이 무엇인지는 확실하지 않다.

그러나 현재까지 알려진 물질을 다른 해양 천연물과 비교하면 몇 가지 특이한 사실을 알 수 있다. 먼저 terpenoids의 경우 홍조류를 제외한 다른 생물에서 보기 어려운 monoterpenoids만이 추출되고 sesqui- 나 di-terpenoids등 다른 해양생물에서 흔히 나타나는 terpene계 대사물질을 전혀 찾아 볼 수 없다. 대신에 indole에 1-2 units의 isoprene이 결합된 mixed biosynthetic products가 자주 발견된다. 그리고 shikimic acid pathway에서 기원한 것으로 추측되는 brominated C<sub>8</sub> aromatic part를 가진 대사물질이 빈번히 추출된다.

Bryozoans에서 추출된 천연물중 가장 먼저 주목을 받은 것은 bryozoan *Alcyonidium gelatinosum*과의 접촉에 의해 야기되는 Dogger Bank itch라고 불리는 습진성 피부염의 원인물질이다. 이 물질은 (2-hydroxyethyl)dimethylsulphoxoniumion (1040)이며 그 구조는 trimethylsulphoxonium chloride와 formaldehyde로부터의 합성에 의하여 확인되었다.

*Flustra foliacea*는 bryozoans중 가장 연구가 많이 이루어진 생물의 하나이다. 이 속으로부터 neral(1041), nerol(1042), geranial(1043) 및 geraniol(1044), citronellol(1045) monoterpenoids가 분리되었으며 이 물질들의 구조는 GC-MS 데이터에 의해서 결정되었다.

*F. foliacea*의 다른 시료로부터 브롬화된 physostigmine alkaloids가 분리되었다. 이들은 모두 1-2 isoprene units가 cyclic tryptamine의 여러 위치에 결합된 mixed

biosynthetic products로서 대부분이 항미생물 효과를 나타낸다. Flustramines A(1046)와 B(1047)의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었으며 flustramine C(1048), flustraminol A(1049) 및 flustraminol B(1050)의 구조는 flustramines A(1046)와 B(1047)에 비해서 isoprene unit가 하나 부족하다는 것이 확인되었다.

새로운 항미생물 대사물질인 dihydroflustramine C(1051)가 *Flustra foliacea*의 다른 시료로부터 추출되었으며 이 물질의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. 이 물질의 고리접합 부분의 입체화학적 구조는 제시되지 않았으나 이미 보고된 분광 데이터에 의하면 이 부분의 입체화학적 구조는 cis로 여겨진다. Fundy만에서 채집한 *Flustra foliacea*의 시료로부터 dihydroflustramine C(1051)와 함께 브롬화된 physostigmine alkaloids인 flustramine D(1052), isoflustramine D(1053), dihydroflustramine C N-oxide(1054) 및 flustramine D N-oxide(1055)가 분리되었다.

Flustrabromine(1056)은 flustraminol A의 고리가 열려 형성된 6-bromoindole 유도체이다. 최근에 또 다른 *F. foliacea*의 시료로부터 flustramine C(1048)가 산화되어 형성된, 6-bromo-N-formyl-N-methyltryptamine(1057)과 7-bromo-4-(2-ethoxyethyl)quinoline(1058)가 분리되었다. 하지만 (1058)은 인공물인 것으로 여겨진다.

*Zoobotryon verticillatum*은 2개의 gramine 유도체들 즉 2,5,6-tribromo-N-methylgramine(1059)과 N-oxide(1060)를 함유하고 있다. (1059)는 섬계 수정란의 세포분열을 억제한다. 4개의 pyrrole 유도체들이 *Sessibugula translucens*로부터 분리되었다. 이들은 처음에 *Tambje*속의 nudibranchs로부터 얻어 졌기 때문에 tambjamines A(1061), B(1062), C(1063) 및 D(1064)라 명명되었다. Tambjamine들은 항미생물 및 항암효과를 보인다. 푸른 색의 bryozoan인 *Bugula dentata*로부터 tambjamines와 관계가 깊은 푸른 색 색소인 tetrapyrrole(1065)이 추출되었다. 이들 tambjamines와 tetrapyrrole은 bryozoans와 생물학적으로 관계가 먼 tunicate *Atapozoa*속으로부터도 다량으로 추출되므로 그 생합성적 주체가 symbiotic bacteria일 것으로 추측된다. 이 이론을 지지하는 증거로는 최근 *Atapozoa*속에서 분리된 bacteria의 배양액으로부터 구조적으로 유사한 tetrapyrrole이 추출되었다.



*Phidolopora pacifica*로부터 얻어진 purine 유도체인 phidolopin(1066)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었으며 합성에 의하여 확인되었다. 두 개의 새로운 nitrophenols 즉 desmethylphidolopin(1067)과 3-nitro-4-hydroxybenzyl alcohol (1068)이 *Phidolopora pacifica*로부터 발견되었다. 또한 *Diaperoecia californica*의 시료에서도 phidolopin(1066)과 함께 (1067)과 (1068)가 분리되었다. Nitrophenols 역시 *Heteropora alaskensis*, *Tricellaria ternata* 및 *Hippodiplosia insculpta*와 같은 여러 시료에서 발견되었기 때문에 이 물질들이 미생물로부터 유래되었을 가능성이 제시되었다.

*Costaticella hastata*로부터 알려진 물질인 harman(1069), 1-ethyl- $\beta$ -carboline (1070) 및 pavettine(1071)과 함께 새로운  $\beta$ -carboline alkaloid인 (S)-1-(1-hydroxyethyl)- $\beta$ -carboline(1072)이 분리되었다.

Amathamides A(1073)과 B(1074)는 Tasmania에서 채집한 *Amathia wilsoni*의 시료로부터 추출된 브롬화된 mixed biosynthetic alkaloids이다. 이들의 생합성적 전구물질이거나 가수분해산물로 추측되는 2,4-dibromo-5-methoxyphenylethylamine(1075)이 함께 분리되었으며 이 물질들의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. Amanthamides C-F(1076)-(1079)가 Tasmania의 여러 지역에서 채집한 *A. wilsoni*로부터 분리되었다. 분광 데이터 분석에 의하면 채집위치에 따라 amanthamides 함유량이 차이가 난다.

Chartellines는 대단히 복잡한 할로겐화 indole alkaloids이다. 이들은 구조상으로 *Flustra foliacea*로부터 추출된 flustramines와 연관 있는 것으로 추측된다. 이들은 그 구조의 복잡함과 많은 작용기에도 불구하고 놀랍게도 통상적인 생리활성 효과가 전혀 없는 것으로 유명하다. *Chartella papyracea*로부터 분리된 이 계열 최초의 물질인 chartelline A(1080)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. 세 개의 새로운  $\beta$ -lactam indole alkaloids인 chartellines B(1081)과 C(1082) 및 methoxydechlorochartelline A(1083)가 *C. papyracea*로부터 분리되었다. 이 물질들의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 구조가 결정되었던 chartelline A와 분광 데이터를 비교함

으로써 결정되었다. Methoxydechloroartelline A(1083)는 분리과정중에 형성된 인공물로 여겨진다.

Chartellamides A(1084)와 B(1085)는 최근에 발견된  $\beta$ -lactam으로 *Chartella papyracea*의 부대사물질로 분리되었다. Chartellines 내부의 고리화 반응에 의하여 형성된 이 물질들의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. Tasmania에서 채집한 bryozoan *Hinksinoflustra denticulata*로부터 분리된 chartelline계 alkaloid인 hinckdentine A(1086)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다.

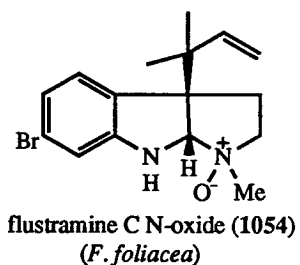
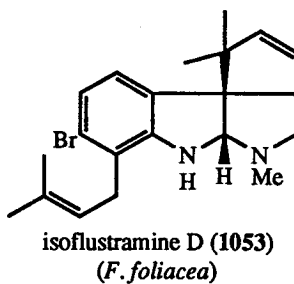
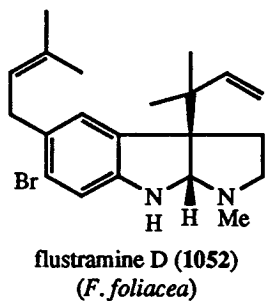
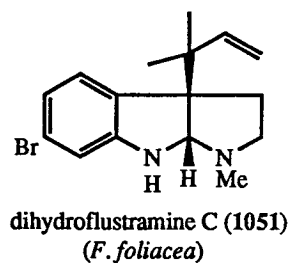
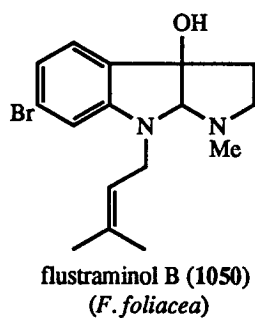
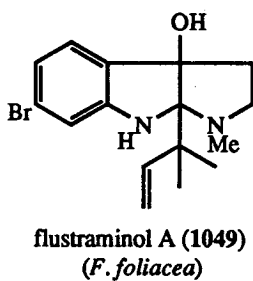
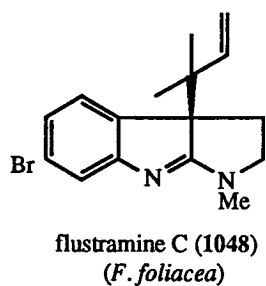
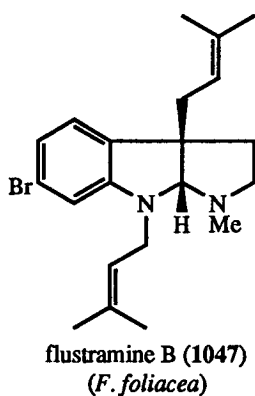
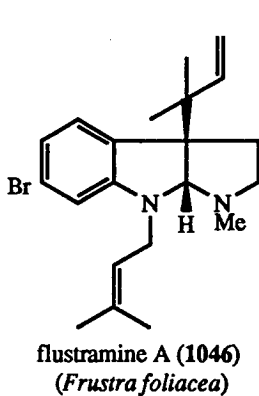
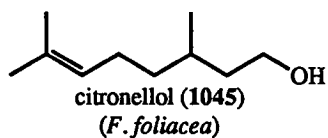
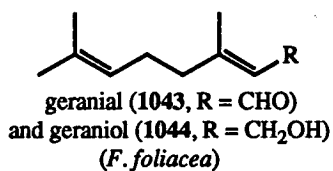
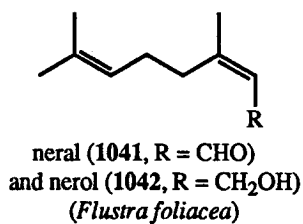
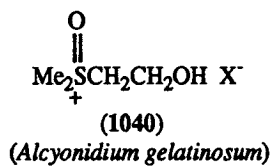
Bryozoans의 대사물질중 의심할 바 없이 가장 유명한 것은 강력한 항암효과를 나타내는 macrocyclic lactones인 bryostatins이다. 이들은 특이한 구조와 유해 없이 강력한 생리활성도 뿐만 아니라 너무 낮은 농도( $10^{-6}$  -  $10^{-7}$ )로 인하여 끊임 없는 관심의 대상이 되고 있다. *Bugula neritina*에서 추출된 bryostatin 1(1087)의 구조는 낮은 온도에서 이루어진 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. Bryostatin 2(1088)와 3(1089)의 구조는 (1087)과의 분광 데이터 비교에 의해서 결정되었으나 bryostatin 3의 구조는 최근에 수정되었다. C-13에 존재하는 이중결합의 기하학적 구조는 문헌에 따라서 12,13-cis 나 12,13-trans로 제시되었으며 X선 결정구조 분석결과도 이 부분의 구조를 명확하게 제시해 주지 못했다.

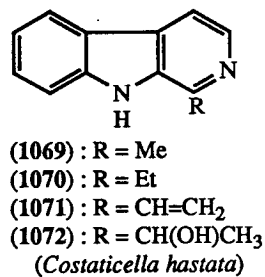
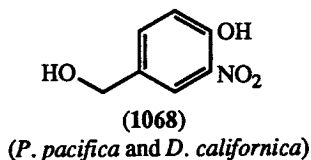
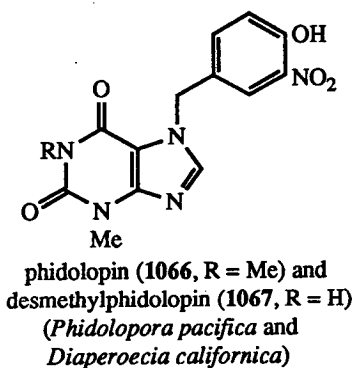
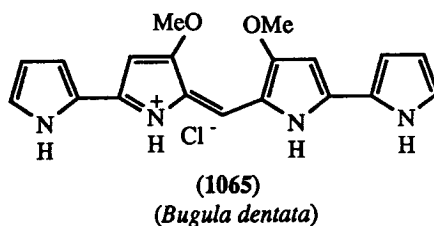
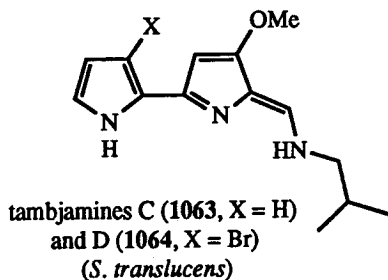
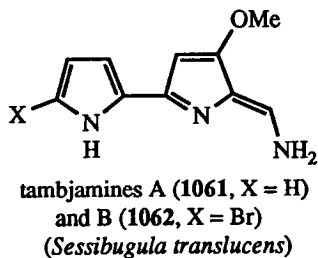
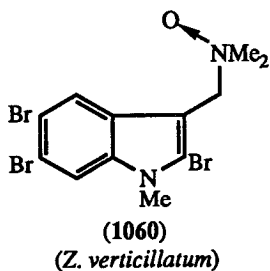
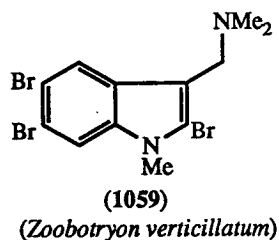
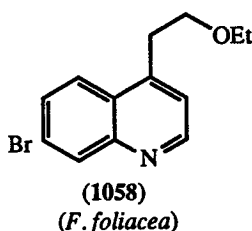
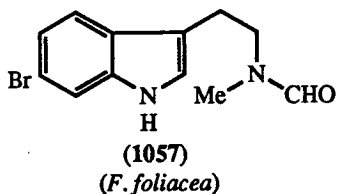
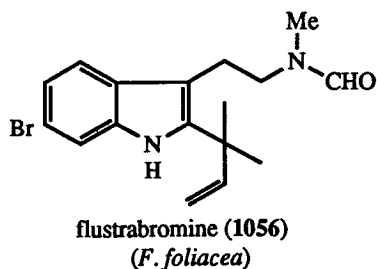
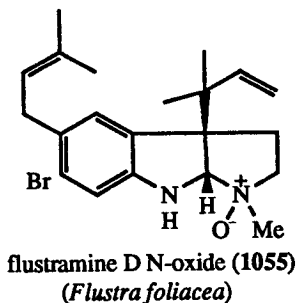
*Bugula neritina*의 다른 시료에서 bryostatins 4(1090), 5(1091), 6(1092) 및 7(1093)을 분리하는 과정 및 이 물질들의 구조결정 분석에 대한 자세한 내용들이 발표되었다. Bryostatins (1090), (1091), (1092) 및 (1094)가 sponge *Lissodendoryx isodictyalis*로부터 분리되었으나 이것은 *B. neritina*의 시료에 의해서 오염된 결과로 여겨진다. 계속하여 5개의 새로운 bryostatin 유도체들이 *B. neritina*의 또 다른 시료로부터 대단히 낮은 수율로 얻어졌다. Bryostatins 9(1095)와 12(1098)는 예전에 알려진 것들과 ester 결사슬의 구조에만 차이가 나지만 bryostatins 10(1096), 11(1097) 및 13(1099)는 C-20에 작용기가 존재하지 않으며 대신에 C-7에 여러 가지 ester 결사슬이 존재한다는 점에서 다른 bryostatins와 구별된다.

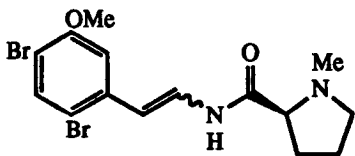
Bryostatins는 이들이 P388 lymphocytic leukaemia에 가지는 세포치사성 및 항

종양 효과가 탁월하여 집중적으로 연구가 되었으며 현재에는 아주 유망한 항암제 후보들 중의 하나이다. Bryostatins의 작용기작은 종양 촉진유전자(tumor promotor)로 알려진 phorbol esters와 유사한 역할을 하여 phorbol ester receptor에 결합하는 것으로 밝혀졌다. Bryostatin 1은 protein kinase C를 활성화시켜 phorbol ester에 의해 유도된 HL-60 세포의 분화를 억제한다. 그러나 byostatins와 phorbol esters가 다 같이 protein kinase C를 활성화시키기는 하여도 세포의 감응은 다른 것으로 알려져 있다.

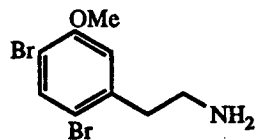
Bryostatins의 의·약학적 이용에 대한 가장 큰 장애요소인 대량생산의 어려움을 해결하기 위한 방법으로서 이들 물질의 유기화학적 전합성이 최근 Masamune 그룹에 의하여 성공하였다. 또한 bryostatins의 농도가 대단히 낮고 시료에 따른 농도의 편차가 큰 것은 bryostatins가 공생하는 bacteria에 의하여 합성된 것이라는 가정하에서 *Bugula neritina*로부터 bacteria를 분리, 배양하여 이들 물질을 대량생산하려는 시도가 진행되고 있다.



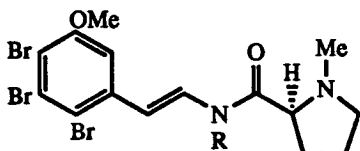




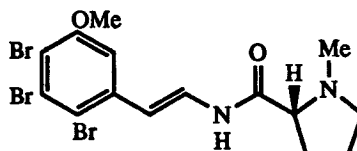
amathamides A (1073, trans) and B (1074, cis)  
(*Amathia wilsoni*)



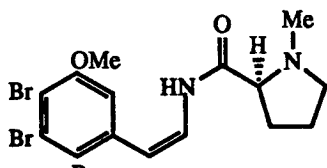
(1075)  
(*A. wilsoni*)



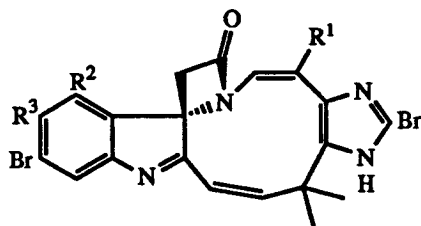
amanthamides C (1076, R = Me)  
and E (1078, R = H) (*A. wilsoni*)



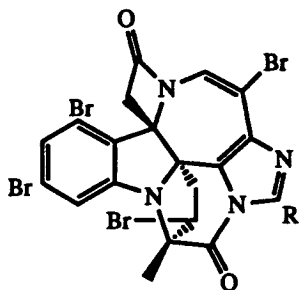
amanthamide D (1077)  
(*A. wilsoni*)



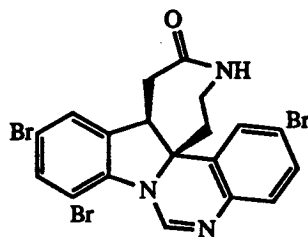
amanthamide F (1079)  
(*A. wilsoni*)



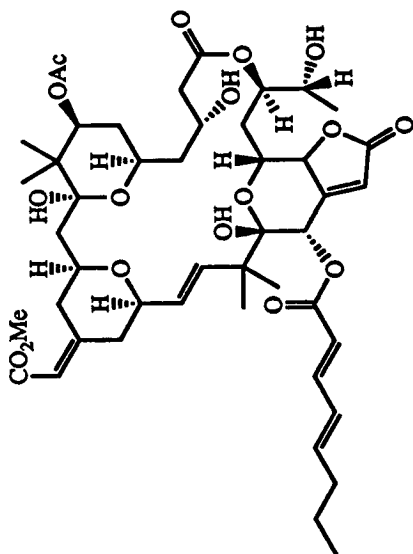
chartelline A (1080) : R<sup>1</sup> = Cl, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = Br  
B (1081) : R<sup>1</sup> = Cl, R<sup>2</sup> = Br, R<sup>3</sup> = H  
C (1082) : R<sup>1</sup> = Cl, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H  
(1083) : R<sup>1</sup> = OMe, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = Br  
(*Chartella papyracea*)



chartellamides A (1084, R = H)  
and B (1085, R = Br) (*C. papyracea*)

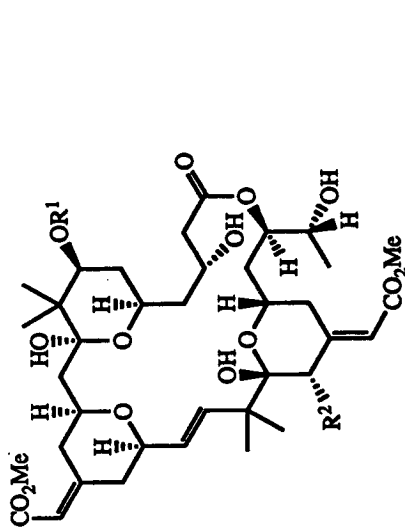


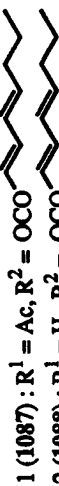
hinckdentine A (1086)  
(*Hinksinoflustra denticulata*)



bryostatin 3 (1089)

bryostatins from *Bugula neritina*



bryostatin 1 (1087) : R<sup>1</sup> = Ac, R<sup>2</sup> = OCO-

2 (1088) : R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = OCO-

4 (1090) : R<sup>1</sup> = COBu<sup>t</sup>, R<sup>2</sup> = OCOP<sup>t</sup>

5 (1091) : R<sup>1</sup> = COBu<sup>t</sup>, R<sup>2</sup> = OAc

6 (1092) : R<sup>1</sup> = COP<sup>t</sup>, R<sup>2</sup> = OAc

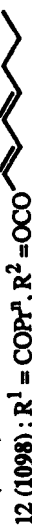
7 (1093) : R<sup>1</sup> = Ac, R<sup>2</sup> = OAc

8 (1094) : R<sup>1</sup> = COP<sup>t</sup>, R<sup>2</sup> = OCOP<sup>t</sup>

9 (1095) : R<sup>1</sup> = Ac, R<sup>2</sup> = OCOP<sup>t</sup>

10 (1096) : R<sup>1</sup> = COBu<sup>t</sup>, R<sup>2</sup> = H

11 (1097) : R<sup>1</sup> = Ac, R<sup>2</sup> = H

12 (1098) : R<sup>1</sup> = COP<sup>t</sup>, R<sup>2</sup> = OCO-

13 (1099) : R<sup>1</sup> = COP<sup>t</sup>, R<sup>2</sup> = H

## 제 6 장. 연체동물의 대사물질

### 6.1. 연구의 배경

연체동물(molluscs, phylum Mollusca)은 현존하는 해양생물중 그 종류가 가장 다양하여 알려진 종의 수가 10만을 상회하고 있다. 이들은 해양 천연물 화학에서도 빈번히 취급되는 연구대상이어서 발표논문 수에 있어 해면동물과 강장동물에 버금가며 알려진 천연물의 수도 수백에 이른다. 천연물 화학적 연구는 이 문에 속하는 7개의 강 중에서 Gastropoda강 그 중 특히 Opisthobranchia와 Plumonata 및 Prosobranchia 아강에 집중되어 있다. 반면 Cephalopoda나 Bivalvia등 기타의 강에 속하는 생물은 거의 대부분이 천연물을 보유하고 있지 않으며 보유하고 있는 극소수의 예들도 연체동물의 체내에서 합성된 것이 아니고 먹이사슬 과정에서 얻어진 천연물들이다.

연체동물에 있어서 이러한 천연물의 편중된 분포에 대한 일반적인 해석은-다른 해양생물의 경우와 마찬가지로 - 물리적 방어와 화학적 방어수단의 상호보완 내지 대체 효과이다. 즉 cephalopods와 bivalves등은 유영능력이나 단단한 껍질등 좋은 물리적 방어수단을 보유하고 있으므로 방어수단으로서의 이차 대사물질의 생산에 필요한 막대한 에너지의 소비가 불필요하다. 그러나 많은 gastropods 특히 sea hares, nudibranchs, opisthobranchs등은 이러한 물리적인 방어수단을 거의 갖고 있지 못하므로 부득이 2차 대사물질을 생산하거나 먹이로부터 획득하여 개체와 종족의 보존을 위한 수단으로 이용하게 된다.

연체동물은 해양 천연물 화학에 있어서 대단히 특이한 위치를 차지하고 있다. 그것은 이들이 해양생물중 가장 빈번히 연구되는 생물중의 하나이고 알려진 대사물질 또한 매우 많으나, 종설(review)의 대상이 되지 않는 경우가 많고 심지어는 해양 천연물의 구조 및 분포에 대한 통계적 처리에도 이들은 제외된다(Fig 2-1). 그 이유는 이들이 종속영양체(heterotrophs)의 위치를 차지하고 있어서, 자가영양생물(autotrophs), 혹은 다른 종속영양생물을 섭취하며 이 과정에서 다른 해양생물이 생산한 천연물을 체내



에 축적하는 경우가 많기 때문이다. 물론 다른 생물을 섭취하는 것은 모든 해양동물에서 공통된 현상이나, 연체동물의 경우 이들이 섭취하는 생물의 대부분이 다량의 천연물을 생산하는 해양 동식물들이므로, 연체동물에서 추출된 대사물질의 상당수가 다른 해양생물에서 이미 발견된 것이거나, 변형된 유도체인 경우가 많다(Fig 6-1).

그리하여, 연체동물은 신물질의 분리 및 구조결정이라는 천연물 화학 본연의 연구목적보다 대사물질을 매개로 한 생물 상호간의 연관성에 대한 연구 즉 화학생태학적 측면에서 더욱 큰 관심을 끄는 경우가 많다. 특히 잘 알려진 것은 sea hares와 nudibranchs로서 이들에게서 추출된 물질의 거의 대부분이 이들 생물의 주요 먹이인 대형 해조류, 해변동물 및 강장동물의 대사물질이며, 심지어는 연체동물에서 처음 추출된 물질이 후에 먹이 생물로부터 추출되어 해조류, 해변 혹은 강장동물의 대사물질이 연체동물의 학명을 따라서 명명된 경우 또한 드물지 않다. 뿐만 아니라 연체동물중에서는 giant clam등 공생하는 단세포 조류나 박테리아의 대사물질을 축적하는 경우 또한 드물지 않다(Fig 6-1). 그러므로 현재까지 연체동물의 천연물로 생각되는 물질도 연구가 진행됨에 따라 나중에 다른 해양생물의 대사물질이 연체동물의 체내에 축적된 것으로 밝혀질 경우가 상당수 있을 것으로 추측된다.

위에서 언급한 문제점에도 불구하고 연체동물로부터 신물질을 추출하는 연구는 근래에 더욱 활발히 진행되고 있는데 그것은 이들 생물이 먹이로부터 획득한 물질을 축적하는 것 이외에도 천연물을 스스로 생합성하는 경우 또한 드물지 않기 때문이다. 특히 sea hare *Dolabella auricularia*로부터 추출된 cyclic peptide인 dolastatins는 육상과 해양을 망라하여 현재까지 발견된 모든 천연물중 가장 강력한 항암효과를 가지고 있으며, Sarcoglossa목과 Pulmonata아강에서는 다른 해양생물에서는 거의 찾아볼 수 없는 polypropionates 계열의 물질이 다수 추출되었고, Nudibranchia와 Aplousimorpha목으로부터 새로운 탄소골격을 가진 terpenoids가 발견되고 있다. 또한 Opisthobranch *Navanax*로부터는 aromatic polyenones인 navenones가 추출되었는데 이들은 해양 무척추동물에서 발견된 유일한 pheromones이다. 이와 같이 고유한 천연물의 끊임 없는 발견으로 연체동물이 해양 천연물 화학에서 차지하는 중요성은 미래에도

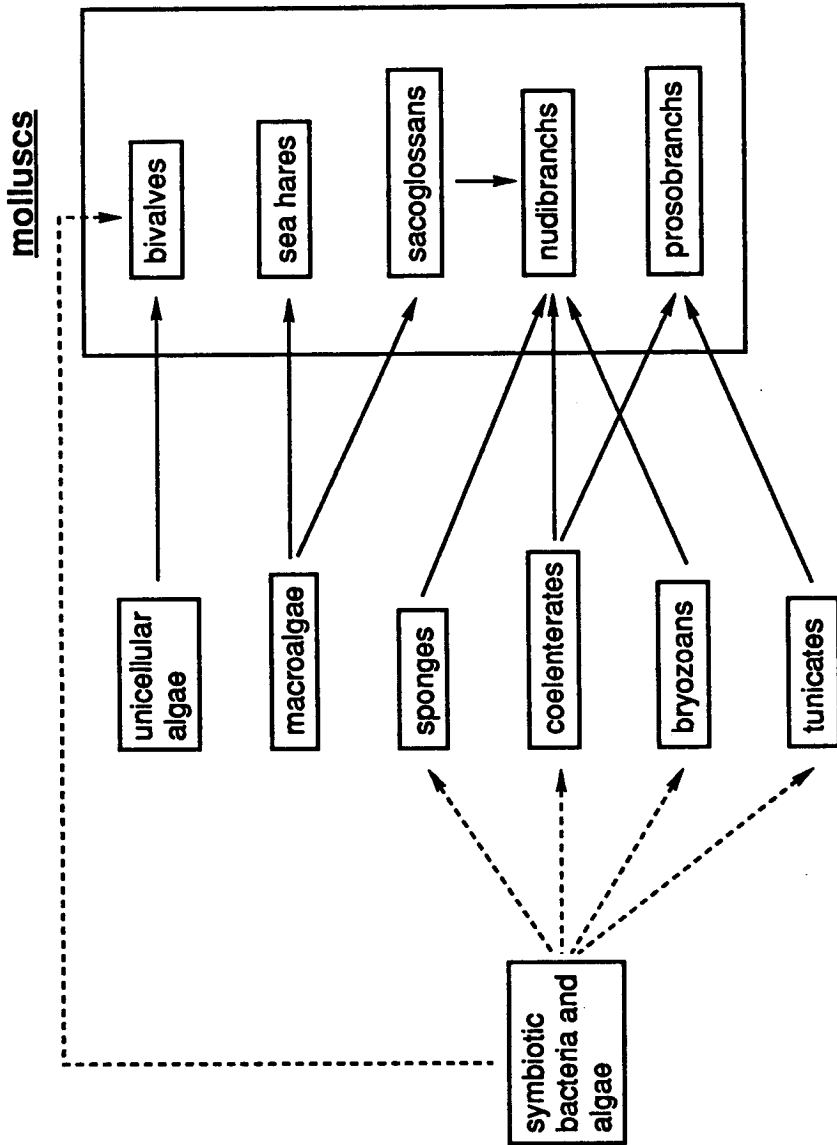


Fig. 6-1. Transfer of secondary metabolites to molluscs from other marine organisms through predation and symbiosis. Solid lines denote transfer of metabolites by predation. These are established by isolation of the identical compounds between prey and predator. Broken lines indicate transfer of metabolites by symbiosis which are supported by indirect evidences such as structural similarities of isolated natural products.

감소하지 않을 것이다.

## 6.2. 생물학적 특징과 분류

연체동물은 조개, 고둥, 문어, 오징어, 앵무조개등을 포함하는 동물군이다. 주로 바다와 같은 수중생활을 하며 일부는 육지에서도 서식한다. 현재 약 100,000여 종이 알려져 있다.

이들을 계통적으로 환형동물의 다모류와 유사한 발생적 특징을 보여 준다. 이것은 이 두 동물이 공동의 조상으로부터 유래되었음을 나타내고 있다. 즉 체절구조의 원시형인 반복구조가 환형동물의 경우에는 체절로 발전되었고 연체동물의 경우에는 소실하는 방향으로 진화되었다고 할 수 있다.

연체동물의 생물학적 특징을 요약하면 다음과 같다.

1. 몸은 좌우대칭이고 체절을 갖지 아니하며(단판류 제외), 보통 뚜렷한 두부를 갖는다.
2. 몸의 복벽은 근육성의 발로 특수화했는데, 발은 여러모로 변형되었고 주로 운동용으로 쓰인다.
3. 몸의 배벽(背壁)은 외부막을 형성하여 외부강을 둘러싸며 외부막은 아가미나 허파로 변형되기도 하고, 보통 폐각을 분비한다(폐각이 없는 것도 있음).
4. 체표의 표피에는 보통 섬모가 나 있고, 점액선이 다수 분포하며, 감각신경의 종말이 위치한다.
5. 체강은 퇴화하여 심장, 생식소, 배설기등의 주위에 국한된다.
6. 소화계는 복잡하며 분비선을 가지고, 치설과 악판등의 저작기관이 있다. 항문은 외부강에 열린다.
7. 개방혈관계 또는 폐쇄혈관계를 가지며 이것은 심장, 동맥과 정맥, 혈동(血洞),

sinus)으로 구성된다. 심장은 보통 3칸으로 되어 있다. 혈액속에 호흡색소가 포함된다.

8. 가스교환은 아가미, 폐, 외투막 및 체표로 한다.
9. 1-2개의 신관이 위심강에 개구하며, 배설물은 외투강으로 배출된다.
10. 신경계는 쌍을 이룬 뇌신신경, 흥신신경, 족신신경, 내장신경절과 이들에게서 나온 신경색, 그리고 피하신경총 등으로 구성되며, 복족류와 두족류에서는 신경절이 신경환에 집중화한다.
11. 평형, 후각, 미각, 촉각을 맡는 감각기관이 존재하며, 어떤 것들은 시각기를 가지는데, 눈은 두족류에서 크게 발달한다.
12. 나선형이면서 결정적 난할(決定的 卵割, determinate cleavage)을 한다.  
특징적 유생은 trochophora이다.

연체동물문(Mollusca)은 Aplacophora(無板綱), Amphineura(雙神經綱)이라고도 불리우는 Polyplacophora(多板綱), Monoplacophora(單板綱), Gastropoda(腹足綱), Cephalopoda(頭足綱), Bivalvia(斧足綱), Scaphopoda(掘足綱)로 나뉘며 화학적으로 연구된 종은 다음과 같다.

Class	Subclass	Order	Family	Genus
Gastropoda	Proso-branchia	Archaeogastropoda	Lottiidae	<i>Collisella</i> (= <i>Lottia</i> )
			Neritidae	<i>Nerita</i>
		Mesogastropoda	Ovulidae	<i>Ovula</i>
			Planaxidae	<i>Planaxis</i>
			Lamellaridae	<i>Lamellaria</i>
			Neogastropoda	Buccinidae
	Muricidae	<i>Thais</i> (= <i>Dicathais</i> )		
		<i>Nucella</i>		
	Opisthobranchia	Cephalaspidea		Scaphandridae
			Aglajidae	<i>Aglaja</i> , <i>Naranax</i> <i>Philinopsis</i>
Bullidae			<i>Bulla</i>	

			Hamineidae	<i>Haminoea</i>
		Sacoglossa	Caliphyllidae	<i>Cyerce</i>
			Elysiidae	<i>Elysia, Tridachiella</i>
				<i>Tridachia, Placobranchus</i>
		Aplysiomorpha	Aplysiidae	<i>Aplysia, Dolabella</i>
				<i>Stylocheilus</i>
			Umbraculidae	<i>Umbraculum</i>
			Notarchidae	<i>Bursatella</i>
		Nudibranchia	Onchidorididae	<i>Acanthodoris, Adalaria</i>
			Triophidae	<i>Triopha</i>
			Notodorididae	<i>Notodoris</i>
			Gymnodorididae	<i>Gymnodoris</i>
				<i>Roboastra, Tambja</i>
			Hexabbranchidae	<i>Hexabbranchus</i>
			Cadlinidae	<i>Cadlina</i>
			Chromodorididae	<i>Casella(=Glossodoris)</i>
				<i>Ceratosoma, Chromodoris</i>
				<i>Hypselodoris</i>
			Aldisidae	<i>Aldisa</i>
			Dorididae	<i>Doris</i>
			Archidorididae	<i>Arichidoris</i>
			Discodordidae	<i>Anisodoris, Diaulula</i>
				<i>Peltodoris</i>
			Phyllidiidae	<i>Phyllidia</i>
			Tritoniidae	<i>Tochuina</i>
			Dendrodorididae	<i>Dendrodoris, Doriopsilla</i>
			Tethyidae	<i>Melibe</i>
			Arminidae	<i>Armina</i>
			Zephyrinidae	<i>Janolus</i>
			Coryphellidae	<i>Coryphella</i>
			Flabellinidae	<i>Flabellina</i>
			Tergipedidae	<i>Hervia(=Cuthona)</i>
			Facelinidae	<i>Phyllodesmium</i>
	Gymno-	Systellomma-	Onchidiidae	<i>Onchidella, Peronia</i>
	morpha	tophora		<i>Onchidium</i>
	Pulmonata	Basommatophora	Siphonaridae	<i>Siphonaria</i>
			Trimusculidae	<i>Trimusculus</i>
Cephalopoda	Coleoidea	Octopoda	Octopodidae	<i>Octopus</i>
Bivalvia	Pterio-	Mytiloidea	Mytilidae	<i>Mytilus</i>
	morphia	Ostreoidea	Pectinidae	<i>Patinopecten</i>
	Heterodonta	Veneroidea	Tridacnidae	<i>Tridacna</i>

Table 6-1. Chemically investigated genera in molluscs and their taxonomical classifications.

### 6.3. 연체동물의 대사물질

연체동물은 분류학적으로 일곱 개의 강으로 나누어 진다. 천연물 화학적 연구는 이들중 Gastropoda강에 집중되어 있으며 특히 Opisthobranchia아강에 속하는 Aplysiomorpha와 Nudibranchia목의 생물들이 빈번히 연구가 되었다. 그리고, Opisthobranchia아강의 Sacoglossa, Cephalaspidea목 및 Prosobranchia, Gymnomorpha, Pulmonata아강 등도 비교적 자주 연구가 이루어진 분류군들이다. Gastropoda를 제외한 기타의 연체동물로서는 Bivalvia와 Cephalopoda강에 속하는 수종의 생물이 연구되었을 뿐이다.

본장의 6.1 연구의 배경에서 언급한 바와 같이 연체동물에서 추출된 천연물은 크게 먹이로부터 획득한 것과 체내에서 생합성한 것으로 나눌 수 있다. 그러나 이 양자간의 경계가 명확한 것은 아닌데 그 이유는 두 가지이다. 먼저 특정물질이 연체동물로부터 처음 추출되어 연체동물의 고유한 대사물질로 간주되어 오다가 후에 먹이생물로부터 다시 추출되는 경우가 드물지 않다. 둘째, 연체동물이 먹이로부터 천연물을 획득하여 체내에 축적할 때 상당수는 천연물의 작용기나 골격을 생합성적 반응에 의하여 변형시킨 유도체의 형태로 보유하는데 이 경우 이들 유도체를 연체동물의 천연물로 분류할 것인지 아니면 먹이생물의 천연물로 간주할 것인지가 명확하지 않다. 이러한 문제점은 연체동물중 천연물에 관한 연구가 가장 많이 이루어 졌고, 화학적 방어에 대한 의존도가 또한 매우 높다고 생각되는 sea hares와 nudibranchs에서 특히 자주 발생한다.

본 장에서는 연체동물이 자체적으로 생합성한 대사물질을 다루기 전에 먼저 포식에 의하여 획득한 천연물을 살펴보기로 한다. 그러나 다른 생물의 천연물이 연체동물에서 발견되는 예가 너무 잦고, 이들 물질의 대부분이 본 연구의 다른 장이나 해양식물의 천연물에 관한 예전의 연구에서 다루어 졌으므로 개개의 물질에 관한 고찰보다는 포식이나 공생등을 통하여 다른 생물의 천연물이 연체동물로 유입되는 과정과 이에 관련하여 일어나는 몇 가지 특이한 예를 살펴 보기로 한다.

연체동물은 종속영양체(heterotrophs)이므로 자가영양체(autotrophs)나 다른 종속 영양체를 섭취한다. 그러나 연체동물은 그 종류에 따라 먹이가 되는 생물이 매우 다양하다(Fig 6-1). 추출된 천연물의 구조를 통한 연체동물의 먹이사슬을 추적해 보면 filter feeders인 bivalves는 단세포조류인 diatoms와 dinoflagellates를 섭취하고 sea hares와 sacoglossans는 대형 해조류를 주로 포식한다. Sea hares중에서도 *Aplysia*속은 홍조류를, *Dolabella*속은 갈조류를 그리고 *Steilochelilus*속은 남조류를 각각 섭취하여 이들의 대사물질을 추적한다. Nudibranchs와 dorid nudibranchs등 Nudibranchia 목의 생물은 해면, 강장동물, 이끼벌레등 다양한 먹이를 섭취하며 prosobranchs는 강장동물과 원색동물들을 선택적으로 포식함이 알려져 있다. 연체동물 상호간에도 포식작용이 일어나 일부의 nudibranchs는 초식성 sacoglossans를 섭취한다.

대사물질의 이동경로를 더욱 복잡하게 만드는 것은 bacteria나 단세포 조류와 해양동물간의 공생관계이다. 이들 미세생물들은 해면동물, 강장동물, 이끼벌레 및 원색동물등 연체동물의 먹이가 되는 많은 해양 무척추동물과 공생관계를 이루며 일부는 giant clam등 연체동물과 직접 공생하는 경우도 있다. 이 과정에서 대사물질의 교환이 일어나는 것은 필연적이며 아래에서 언급할 tambjamines등은 잘 알려진 예이다. 또한 ivory shell *Babylonia japonica*로부터 추출된 독성물질 surugatoxins도 최근 박테리아의 대사물질임이 밝혀 졌다. 해양동물에서 추출된 천연물의 상당수가 공생하는 박테리아나 미세조류에 의하여 생합성된 것이라는 사실은 근래에 큰 주목을 받고 있으며, 해양 미생물의 천연물에 관한 연구를 촉진시키는 중요한 이론적 근거를 제공하고 있다.

다른 생물의 대사물질이 연체동물의 체내에 축적되는 과정과 관련하여 일어나는 몇 가지 현상들을 예와 함께 살펴 보면 먼저 대사물질의 화학적 변환이다. 연체동물이 먹이의 대사물질을 개체나 종족의 화학적 방어를 위하여 능동적으로 축적하거나, 단순히 먹이와 함께 체내에 수동적으로 유입되거나 간에 이 과정에서 발생하는 중요한 문제는 대사물질이 연체동물에 미치는 독성이다. 이 문제를 해결하기 위하여 일반적으로 연체동물의 소화기관(digestive gland)에서 일련의 제독화(detoxification) 과정이 일어나는데 이는 주로 대사물질의 작용기나 탄소골격의 변화를 통하여 이루어 진다. 예를

들면 홍조류 *Laurencia pacifica*는 강력한 독성을 가진 aromatic sesquiterpene laurinterol을 함유하는데 이를 섭취하는 sea hare *Aplysia californica*는 laurinterol의 독성을 완화시키기 위하여 phenolic group을 cyclic ether로 변환시키며 이 과정에서 탄소골격까지 변화된 새로운 골격의 물질인 aplysin을 합성하여 체내에 보존한다 (Fig 6-2). 또한 egg cowrie *Ovula ovum*은 soft coral *Sarcophyton glaucum*에 함유된 cembranoids계 독성물질 sarcophytoxide의 epoxide를 환원시켜 체내에 보존하는데 *Ovula ovum*을 해부하여 체내 각 부분의 추출액을 조사한 결과 이 반응이 digestive gland에서 일어난다는 것이 밝혀 졌다.

화학생태학에서 다루는 여러 주제중 가장 흥미 있는 것중의 하나는 피식자와 포식자간의 coevolution이다. 즉 피식자가 방어수단으로서 천연물을 생성하면 이 물질은 대부분의 잠재적 포식자(potential predators)에 대하여 방어효과를 가지나 한 두 종류의 잠재적 포식자는 해당 천연물에 대한 면역내지는 제독화시키는 생합성적 기능을 획득하여 그 결과 오히려 특정 피식자만 포식(selective predation)하게 된다. 이와 같은 coevolution의 결과로 방어용 천연물을 생성하는 많은 해양생물이 한 두 종의 특징적 포식자를 갖고 있다.

이러한 현상의 대표적인 예가 녹조류 *Chlorodesmis fastigiata*와 연체동물간의 상호관계이다(Fig 6-3). 즉 *C. fastigiata*는 diterpene계 독성물질 chlorodesmin을 생성한다. Sacoglossan *Elysia* sp.는 *C. fastigiata*를 섭취하여 chlorodesmin을 체내에 축적한다. 그러나 다른 sacoglossan *Cyerce nigricans* 또한 *C. fastigiata*를 섭취하나 chlorodesmin을 축적하지 않고 그 대신 polypropionates를 생합성한다. 그런데 *C. fastigiata*에 밀생하는 dorid nudibranch *Gymnodoris* sp.는 *Elysia* sp.를 선택적으로 포식하나 *C. nigricans*는 전혀 섭취하지 않는다. 이 사실은 *Gymnodoris* sp.가 비록 녹조류를 직접 섭취하지는 않으나 그 대사물질인 chlorodesmin에 대한 면역 내지는 제독수단을 갖고 있는 반면 polypropionates에 대해서는 이러한 생합성적 기능을 갖고 있지 않는 것으로 해석된다.

해양생물에 있어서 tambjamines의 분포는 coevolution에 의한 선택적 포식과 공



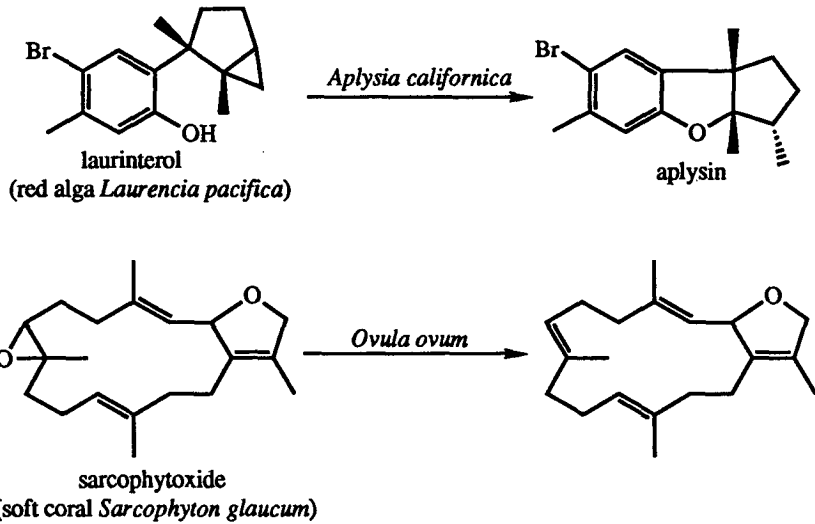


Fig. 6-2. Chemical modifications of ingested metabolites by molluscs.

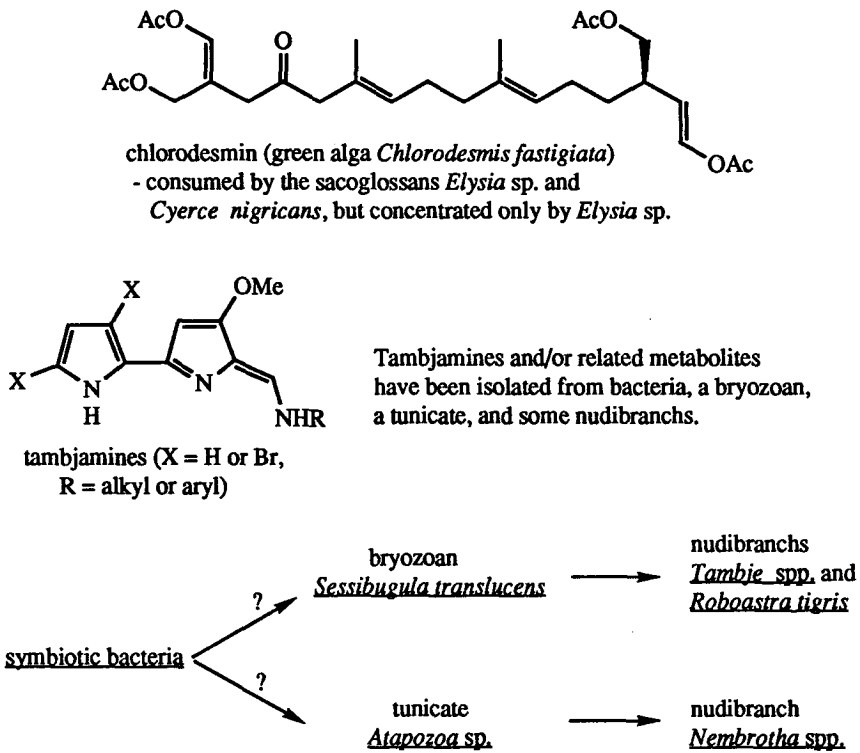


Fig. 6-3. Examples of unusual chemical ecological relations between molluscs and other marine organisms.

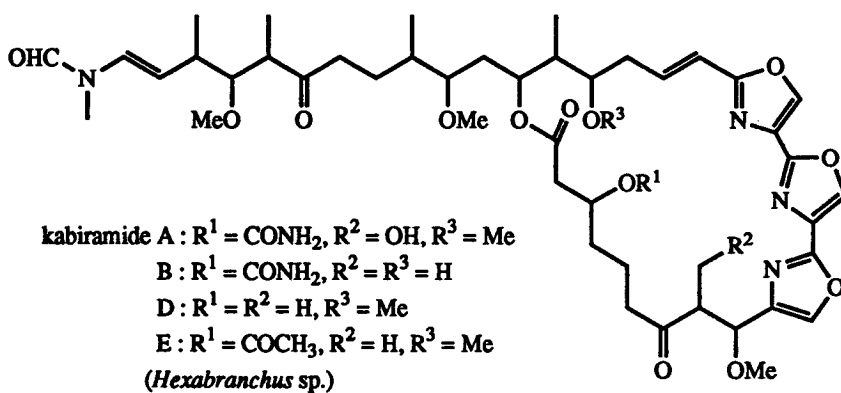
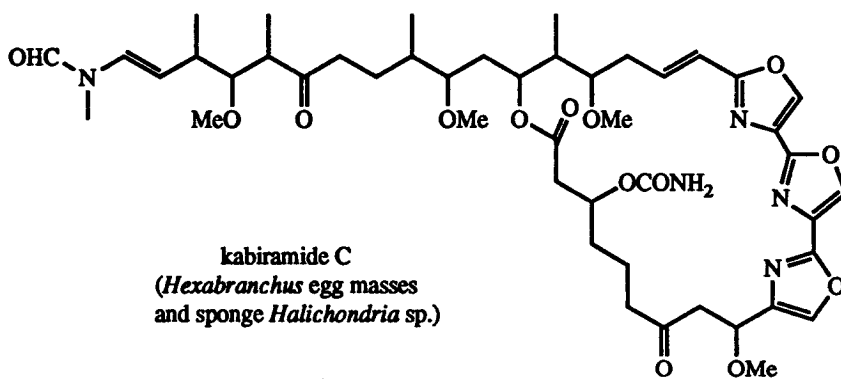
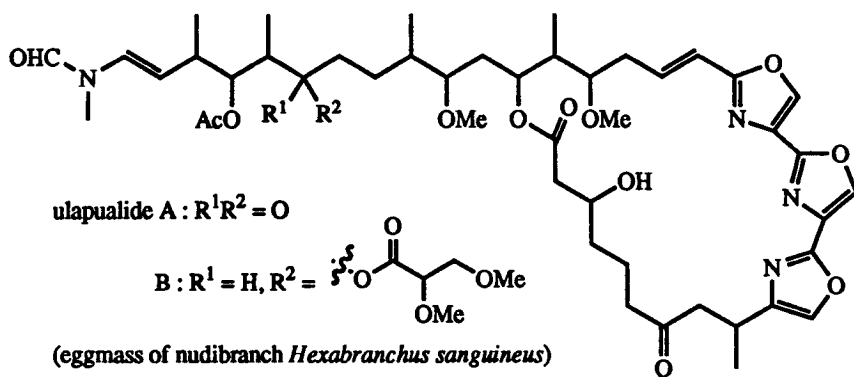


Fig. 6-3. continued.

생 박테리아에 의한 천연물의 합성이 결합된 흥미로운 예이다. Tambjamines와 tetrapyrroles는 nudibranchs *Tambje* sp.로부터 처음 추출되었으며 뒤이어 다른 nudibranchs *Robastra tigris*와 *Nembrotha* sp.에서도 추출되었다.(제5장 이끼벌레의 천연물 참조) 그러나 이들 연체동물이 tambjamines를 획득하게된 경로는 이끼벌레 *Sessibugula translucens*와 원색동물 *Atapozoa* sp.로 각각 다르다. 이 사실은 어떤 이유로 인하여 nudibranchs가 각각 다른 먹이를 선택적으로 포식하게 진화해 왔으나 모두 tambjamines에 대한 면역(혹은 제독)기작을 보유하고 있음을 의미한다. Tambjamines이 여러 해양동물에 걸쳐 분포한다는 사실로부터 이 물질들의 진정한 생산주체가 공생하는 bacteria일 것이라는 추측이 가능하게 되었다. 이 가설을 증명하기 위하여 *Atapozoa* sp.로부터 bacteria를 분리하여 배양한 결과 tambjamines는 아니나 구조적으로 관계가 깊은 tetrapyrrole이 추출되어 tambjamines가 bacteria에 의하여 생산된다는 이론을 간접적으로 지지하였다.

연체동물의 먹이로부터 획득한 천연물을 개체보존의 차원을 넘어 종족보존에 이용하는 예로서 nudibranch *Hexabranhus* spp.의 경우는 잘 알려져 있다(Fig 6-3). Halichondramides(=kabiramides) 계열의 macrolides는 유명한 항진균성 독성물질이다.(제3장 해면의 천연물 참조) 이 계열의 최초의 물질인 ulapualides A와 B는 nudibranch *H. sanguineus*의 egg mass로부터 다량으로 추출되었으며 뒤이어 kabiramides A-E가 *Hexabranhus* sp.의 성체와 egg mass로부터 추출되었다. 그런데 kabiramide C 및 유사한 물질인 halichondramides가 해면 *Halichondria* sp.로부터 다량으로 얻어 졌다. 이 사실은 *Hexabranhus* spp.가 해면 *Halichondria* sp.로부터 독성 물질을 획득하여 개체의 방어에 이용할 뿐만 아니라 종족의 보존을 위하여 egg mass에 다량으로 함유시키는 방향으로 진화해 왔음을 의미한다.

연체동물의 천연물에 대한 연구는 gastropods중 nudibranchs에 대하여 가장 많이 이루어 졌다. Nudibranchs에서 추출된 대사물질들은 이들이 포식하는 생물에서 유래된 것들이 많이 발견되는데, *Axinella*, *Cacospongia*, *Dendrilla*, *Dysidea*, *Euryspongia*, *Hymeniacidon*, *Ircinia*, *Microciona*, *Oligoceras*, *Petrosia*,

*Pleraplysilla*, *Spongia* 및 *Tedania*속과 같은 해면동물의 대사물질이 대부분이며 *sea pen Virgularia*속과 bryozoan *Sessibugula*속 및 tunicate *Atapozoa*등의 천연물도 발견되었다.

다른 생물로부터 이미 추출된 물질이외에도 상당수의 특이한 대사물질이 nudibranchs로부터 추출되었다. 이들의 대부분은 terpenoids이며 fatty acids, amino acids, bases등에 기원한 물질들도 발견된다. 이들의 상당수는 탄소골격이나 작용기의 위치가 먹이생물의 대사물질과 유사하여, 먹이로부터 획득한 것이라는 의심이 짙으나 직접적인 증거가 없는 현재로서는 편의상 nudibranchs의 대사물질로 간주되고 있다.

가장 간단한 monoterpenoids인 2,6-dimethylhept-5-enal(1100)과 2,6-dimethylhept-5-enoic acid(1101)가 zooplankton을 먹고 사는 dendronotid nudibranch *Melibe leonia*로부터 분리되었다. 이 동물 특유의 감미로운 냄새는 2,6-dimethylhept-5-enal(1100) 때문이다. *Anisodoris nobilis*에서 분리된 norsesquiterpene aldehyde(1102)는 양은 비록 적어도 이 동물 특유의 과일향의 원인물질이다.

Vancouver에서 채집한 *Cadlina luteomarginata*의 시료에서는 cyclic sesquiterpenoids albicanol(1103)과 albicanol acetate(1104)이 분리되었다. Albicanol acetate는 수은 화합물을 이용한 polyolefin 고리화 반응에 의하여 합성되었다. 동일한 골격의 물질인 pu'ulenal(1105)이 Hawaii에 서식하는 *Chromodoris albonotata*로부터 분리되었다. Pu'ulenal을 가수분해하면 주대사물질로 polygodial(1106)가 생성된다. Polygodial은 *Dendrodoris limbata*의 외투막(dorsum)으로부터 추출되었다. *D. limbata*의 소화관으로부터 C<sub>18</sub>-C<sub>20</sub> 지방산 잔기를 가지는 sesquiterpene ester(1107)가 분리되었다. Polygodial은 *Dendrodoris nigra*, *D. tuberculosa* 및 *D. krebsii*에서도 발견되었으며 ester 역시 지방산 잔기는 다르지만 *Dendrodoris krebsii*, *Doriopsilla janaina* 및 세 종류의 미확인종 porostome nudibranchs으로부터 얻어졌다. Polygodial(1106)과 esters(1107)의 sesquiterpene 부분은 *D. limbata*에 의하여 생합성된 것으로 추측된다. Polygodial은 *Dendrodoris limbata*를 포함해서 이와 유사한 부류에 속하는 nudibranchs의 주된 방어 대사물질이다. 하지만 이 물질은 nudibranch 자신

에게도 독성을 나타 낸다. 이 물질의 거울 이성체들은 합성되었다. Dialdehyde인 polygodial은 동물 미각세포의 작용에 대한 연구에 이용되고 있다.

*Dendrodoris nigra*, *D. tuberculosa*, *D. krebsii*, *Doriopsilla janaina* 및 *D. albopunctata*를 포함하는 6 종류의 porostome nudibranchs로부터 cyclic sesquiterpene olepupane (1108)이 분리되었다. 많은 해변의 대사물질들과 함께 6β-acetoxy-olepupane(1109)가 *Dendrodoris grandiflora*의 외투막으로부터 분리되었다. (1108)과 (1109)는 비록 새로운 대사물질들이기는 하나 구조적으로 해변에서 발견된 것들과 유사하므로 해변에 의하여 합성되었을 가능성이 있다. 그러나 *Dendrodoris grandiflora*와 다른 nudibranch *Archidoris montereyensis*에 대한 [<sup>14</sup>C]mevalonic acid incorporation 실험을 실시한 결과 이들 생물 모두 mevalonate를 terpene으로 변환시키는 기능을 갖고 있음이 밝혀 졌으므로 terpenoids가 nudibranchs의 고유한 대사물질일 가능성 또한 배제할 수 없다.

서로 관계있는 세 개의 각각 다른 골격을 가진 sesquiterpene aldehydes인 nanaimoal(1110), acanthodoral(1111) 및 isoacanthodoral(1112)이 *Acanthodoris nanaimoensis*로부터 분리되었다. Nanaimoal의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었고 유도체의 합성에 의하여 확인되었다. Acanthodoral과 isoacanthodoral의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. 이들은 모두 새로운 sesquiterpene 탄소골격을 갖고 있다. *Hypselodoris agassizi*로부터 rearranged furanosesquiterpene agassizin (1113)이 대사물질로 분리되었다.

Queen Charlotte 군도에서 채집한 *Cadlina luteomarginata*로부터 새로운 furanoditerpene인 marginatafuran(1114)이 얻어 졌으며 이 물질의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. 이 물질의 골격은 해변의 대표적인 diterpenoids 골격인 spongian과 관련이 깊다. *Chromodoris macfarlandi*로부터 방향족 norditerpenes인 macfarlandins A(1115)와 B(1116)가 분리되었으며 이 물질의 구조는 해변동물인 *Aplysilla sulphurea*의 대사물질인 aplysulphurin(407)과 분광 데이터를 비교해 봄으로써 결정되었다. 이들은 해변의 spongian diterpenoids의 B ring이 끊어져서 생긴 물

질임이 거의 확실하다.

연체동물로부터 얻어진 많은 terpenoids는 해면의 대사물질이나 terpenoids의 glyceride 유도체들은 nudibranchs의 대사물질로 생각된다. *Archidoris odhneri*는 glyceryl farnesoate(1117)과 두 개의 monoacetates (1118)과 (1119)를 함유한다. Sesquiterpene glyceride(1120)는 *A. montereyensis*의 부대사물질이다. *A. montereyensis*의 주대사물질인 (1121)은 대응하는 diterpene glyceride이며 이 물질의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. [<sup>14</sup>C] mevalonic acid를 (1117)과 (1121)의 terpene 부분에 통합하는 실험에 의하여 *Archidoris*속이 terpenes를 생합성할 수 있다는 사실이 제시되었다. Diterpene glyceride(1121)의 monoacetates [(1122)-(1123)]와 함께 sesquiterpene glyceride(1120)의 monoacetate(1124), 새로운 sesquiterpene glyceride (1125)등이 *Archidoris montereyensis*의 다른 시료로부터 부대사물질로 보고되었다. 지중해에서 발견된 dorid nudibranch *Doris verrucosa*는 *Archidoris*의 대사물질과 유사한 diterpene glycerides인 verrucosins A(1126)와 B(1127)를 함유하고 있다. 어류독성을 가진 이 물질들의 구조는 분광 데이터 분석과 화학적 증거에 의하여 결정되었으며 (1127)은 X선 결정구조 분석에 의하여 확인되었다.

포획 억제제 역할을 하는 C<sub>24</sub> steroids인 (1128)과 (1129)가 dorid nudibranch인 *Aldisa sanguinea cooperi*에서 발견되었으나 먹이가 되는 해면에서는 이 물질들이 추출되지 않았다. Dorid nudibranch *Diaulula sandieguensis*로부터 steroid 유도체들인 dialulsterols A(1130)과 B(1131)가 분리되었으며 이 물질들의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다.

Polyacetylenes는 해면의 대표적인 대사물질중의 하나이다. La Jolla에서 채집한 *Diaulula sandieguensis*의 시료에서는 유사한 acetylene 유도체들[(1132)-(1140)]이 얻어졌다. 그러나 이들은 모두 염소기를 갖고 있어 해면에서 추출된 브롬을 갖고 있는 polyacetylenes와 구분된다.

지중해 nudibranch인 *Tethys fimbria*의 외부막(mantle)으로부터 prostaglandin

1,15-lactones인 PEG<sub>3</sub>-1,15-lactone-11-acetate(1141), PEG<sub>2</sub>-1,15-lactone(1142) 및 PEG<sub>3</sub>-1,15-lactone(1143)이 추출되었다. Prostaglandins는 soft corals에서 다량으로 검출된 물질이나 이 nudibranch의 소화선에서는 이러한 물질들이 추출되지 않았으므로 nudibranch의 체내에서 생합성된 것으로 생각된다. 이들 prostaglandin 1,15-lactones들은 불임물질(antifertility agent)로 이용하기 위하여 합성되었다. (1141)-(1143)의 구조는 합성물질들과 분광 데이터를 비교함으로써 결정되었다.

Triophamine(1144)은 *Triopha catalinae*로부터 얻어진 특이한 bis-acyl-guanidine이며 이 물질의 구조는 전합성에 의해서 확인되었다. 지중해에서 발견되는 nudibranch *Janolus cristatus*로부터 peptide계 친유성(lipophilic) 독성물질인 tripeptide janolusimide(1145)가 분리되었다. 이 물질의 구조는 분광 데이터분석과 화학분해반응에 의하여 결정되었다. Hawaii에서 발견된 nudibranch의 미확인종으로부터 특이한 항종양 물질인 sphinxolide(1146)이 분리되었다. 이 물질은 해면 *Halichondria* spp.와 nudibranch *Hexabranhus* spp.로부터 추출된 kabiramides와 관계가 깊다. 이 물질의 구조는 분광 데이터분석에 의하여 결정되었으며 NMR 분광 데이터에 의하면 기하 이성체의 2:1 혼합물로 여겨진다.

California Monterey에서 채집한 *Diaulula sandieguensis*의 시료에서 modified base isoguanosine(1147)이 발견되었으며 *Anisodoris nobilis*의 약리활성 물질인 doridosine (=1-methylisoguanosine, 1148)의 구조는 전합성에 의하여 확인되었다.

Sea hares(Aplysiomorpha)가 대형 해조류를 주로 섭취하며 이 과정에서 해조류의 천연물을 축적하여 화학적 방어수단으로 이용하는 것은 대단히 잘 알려져 있다. 특히 *Aplysia*속은 홍조류중에서도 천연물을 가장 다양하게 생성하는 *Laurencia*와 *Plocamium*의 대사물질을 농축하며 현재까지 *Aplysia*속으로부터 추출된 이들 홍조류의 대사물질은 이미 100을 헤아린다. 이 외에도 *Dolabella*속은 Dictyota등 갈조류의 주요 대사물질인 diterpenoids를 함유하고 *Stylocheilus*속은 남조류 *Lyngbya*의 독성 대사물질을 축적한다. 그러나 대형 해조류의 대사물질 이외에도 sea hares로부터 몇 개의 독특한 물질이 발견되었다.

Puerto Rico에서 채집한 *Bursatella leachii*로부터 다른 해양 천연물들과 구조가 전혀 다른 diol cyanoformaldehyde 유도체인 bursatellin(1149)이 얻어졌으며 Texas에서 채집한 같은 종의 시료로부터 특이한 cyclopropane계 지방산(1150)이 얻어졌다. bursatellin은 최근 지중해에서 채집한 *B. leachii leachii*와 *B. leachii savignyana*에서도 발견되었으며 분광 데이터 분석에 의하여 구조가 수정되었다.

지중해에서 드물게 발견되는 aplysiomorph *Umbraculum mediterraneum*으로부터 lipids와 glycerol이 결합된 mixed biosynthetic products umbraculumins A(1151)와 C(1153)가 추출되었다. Umbraculumin B(1152)는 *U. mediterraneum*의 외부막으로부터 추출된 특이한 3-hydroxybutyric acid ester이다. 이 생물로부터 처음에 얻어진 조추출물(crude products)은 어류독성을 가지나 이들은 어류독성이 없다.

Canary 군도에서 채집한 *Aplysia dactylomela*로부터 얻어진 dactylomelol(1154)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. Dactylomelol에서 나타난 브롬과 염소원자가 서로 이웃한 탄소에 존재하는 구조는 해조류 대사물질에서 종종 발견되는 형태이나 이 물질의 골격 그 자체는 지금까지 발견된 적이 없는 특이한 것이다.

Sea hares에서 분리된 물질들중에 가장 유명한 것은 dolastatins이다. 이들은 항종양 효과를 가진 cyclic peptides이며 *Dolabella auricularia*에서 소량으로 발견된다. 이 계열에 속하는 최초의 물질인 dolastatin 3(1155)는 구조적으로 sea hares에서 흔히 발견되는 해조류 대사물질들 보다는 tunicates에서 얻어지는 cyclic peptides와 아주 유사하다. 처음에 보고되었던 dolastatin 3의 구조는 NMR 분광 데이터에 의해서 아미노산의 결합서열이 수정되었으며 합성에 의해서 그 구조가 확인되었다. *D. auricularia*의 다른 시료로부터 dolastatin 10(1156)이 분리되었다. 이 물질의 구조와 절대배열은 분광 데이터 및 화학분석에 의하여 결정되었으며 합성에 의해서 확인되었다. (1156)은 지금까지 알려진 물질들중에 가장 강력한 항종양 물질로 여겨진다. 인도양에서 채집한 *D. auricularia*의 시료에서 dolastatins가 소량으로 분리되었다. Dolastatins 11(1157), 12(1158), 13(1159) 및 15(1160)는 이 계열의 물질들중에 가장 최근에 얻어진 물질들이다. Dolastatins 11, 12 및 13의 평면구조는 분광 데이터 분석에 의하여



밝혀졌으며 dolastatin 15(1160)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. Dolastatins는 물질특허를 획득하여 항암제로서 개발중에 있다.

Gastropoda강의 Opisthobranchia아강에는 Nudibranchia와 Aplysiomorpha목 이외에도 Cephalaspidea와 Sacoglossa(=Ascoglossa)목등이 포함된다. 이들중 cephalospideans는 육식성인데 비하여 sacoglossans는 초식성동물로서 이종에서 엽록체를 갖는 몇몇 종들은 무기탄소를 고정할 수 있는 능력 때문에 화학자와 생화학자의 상당한 관심을 불러 일으켰다. 이들 두 목의 물질은 구조상 크게 두 종류 즉 polypropionates와 그렇지 않은 것으로 나눌 수 있다. Polypropionates는 이들 opisthobranchs 이외에도 Pulmonata아강의 생물에서 집중적으로 추출되는 물질들인데 이들의 천연물 화학적 중요성이 강조되는 것은 첫째 이들은 천연에서의 출현빈도가 매우 드물어 해양생물중에서는 이들 수 종의 gastropods에서만 집중적으로 추출되며, 둘째, gastropods로부터 추출된 대부분의 다른 천연물은 그 생합성적 주체가 의문시 되는데 비하여 이들은 의심할 바 없이 gastropods의 체내에서 생합성되므로 Gastropoda아강이나 나아가서는 연체동물 전체의 대표적인 천연물로서 손색이 없기 때문이다.

Polypropionates의 구조결정은 용이한 점과 어려운 점을 고루 포함하고 있다. 그것은 천연의 polypropionates는 일반적으로 rearranged skeleton을 형성하는 예가 매우 드물어 평면구조의 결정이 용이하나 반면에 polypropionate는 구조상 chain에 여러 개의 methyl기가 붙게 되는데 이들에 대한 입체화학의 결정은 대단히 힘들다. 특히 linear polypropionates의 경우는 분광학적 해석에 의한 입체구조의 유추가 전혀 불가능하여 여러 단계의 유기반응을 거쳐야 한다.

Aglajnes와 niuhinones는 cephalaspideans로부터 추출된 linear polypropionates로서 gastropods로부터 얻어진 propionates중 가장 간단한 구조의 물질들이다. Aglaja depicta에서 분리된 aglajne 1(1161)의 골격은 NMR 분광 데이터의 long-range  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  coupling에 의해서 결정되었다. Aglaja depicta와 이것의 먹이가 되는 다른 cephalaspidean Bulla striata로부터 새로운 polypropionate 유도체들인 aglajnes 2(1162)와 3(1163)가 얻어졌다. 이 물질들의 구조는 분광 데이터 분석과 화학적 방법

에 의하여 결정되었으며 부분적인 입체화학적 구조 역시 같은 방법에 의하여 밝혀졌다. 유사한 cephalaspidean *Philinopsis speciosa*로부터 niuhinones A(1164)와 B(1165)가 주대사물질로 분리되었다. 이들의 구조는 모두 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다.

Cephalaspideans로부터 추출된 물질들이 linear polypropionates인데 비하여 sacoglossans의 대사물질들은 모두 고리화 반응에 의하여 합성된 복잡한 propionates이다. California만에서 채집한 sacoglossan *Tridacheilla diomedea*의 시료로부터 polypropionate 대사물질들인 tridachione(1166)과 9,10-deoxytridachione(1167)이 분리되었다. *T. diomedea*의 다른 시료에서 부대사물질로 15-nortridachione(1168)과 15-nor-9,10-deoxytridachione(1169)이 추출되었다. Caribbean Sea에서 채집한 *Tridachia crispata*에서도 polypropionate 대사물질들인 crispatone(1170)과 crispatene(1171)이 얻어졌다. 이 물질들은 (1166)이나 (1167)에 비해서 propionate 단위가 하나 더 있으며 탄소골격도 훨씬 더 복잡하다.

Crispatone과 crispatene은 모두 고리화 반응에 의하여 생긴 5,3-bicycle을 갖고 있다. 이 bicycle의 형성기작을 연구하기 위하여 벤젠용액에서 9,10-deoxytridachione(1167)을 광분해 한 결과 crispatene과 동일한 골격의 물질인 photodeoxytridachione(1172)이 높은 수율로 얻어졌다. 이로서 이들 두 물질의 bicycle이 cyclohexene계 전구물질로부터 광분해 반응에 의한 di- $\pi$ -methane rearrangement의 결과로 형성된다는 것이 밝혀졌다. 실제로 이들 두 물질들(1167과 1172)은 다른 sacoglossan *Placobranchus ocellatus*로부터 분리되었다. *P. ocellatus*를 이용한 생합성 실험결과 sodium [ $^{14}\text{C}$ ]bicarbonate가 빛의 유무에 관계 없이 propionates에 통합되어 지며 생체내에서 광반응에 의하여 (1167)이 (1172)로 실제로 바뀌는 것이 확인되었다. 이 실험은 해양동물의 체내에서 광반응이 일어나며 더구나 이 과정에서 대사물질의 탄소골격 자체가 바뀌는 것을 입증한 첫 번째 예로서 대단히 유명하다.

Cephalaspideans와 sacoglossans로부터 추출된 비propionate계 물질들은 변형된 lipids이거나 fatty acids로부터 기원한 부분이 포함된 mixed biosynthetic products가

대부분이다. *Navanax inermis*는 도망가는 동물의 자국을 뒤쫓아 잡아 먹는 육식성 cephalaspidean이며 또한 이 종은 다른 동물에 의해서 위협을 받을 때 자신이 지나간 자리에 노란 물질을 남김으로서 뒤를 따르는 동료들에게 경고를 하기도 한다. 이 노란 물질로부터 alarm pheromones인 navenones A(1173), B(1174) 및 C(1175)를 주성분으로 그리고 (1176)-(1179)를 부대사물질로 분리하였다. 이로서 육상의 곤충과 마찬가지로 해양 무척추동물 또한 동족간의 정보전달의 수단으로서 화학물질을 이용한다는 것이 밝혀 졌다. Navenones는 현재까지 해양동물로부터 발견된 유일한 pheromones로 잘 알려져 있다. 이들의 생합성에 관한 실험과정이 최초로 보고되었다. 또한 navenones A-C[(1173)-(1175)]의 전합성에 관한 연구결과가 발표되었으며 navenones A와 B에 대한 새로운 합성방법이 추가로 보고되었다. Navenone A(1173)의 경우에 새로 추가된 합성방법에서 이 물질의 polyene 사슬을 생성하기 위하여 기존의 Wittig 시약 대신에 arsonium salt를 사용하였다.

지중해에 서식하는 bullomorph(=cephalaspidean) *Scaphander lignarius*의 외투막으로부터 trienone 이성체들인 lignarenones A(1180)와 B(1181)가 분리되었다. *Navanax inermis*의 alarm pheromones와 유사한 이 물질들의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. Cephalaspidean *Philinopsis speciosa*의 부대사물질로 pulo'upone(1182)이 얻어 졌다. 이 물질들의 구조는 모두 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. Pulo'upone은 Diels-Alder 반응을 이용한 두 가지 합성경로에 의하여 합성되었다. 또 이들의 거울상 이성체가 각각 합성되어 추출된 천연물의 절대배열이 확인되었다.

Bubble shell(cephalaspidean) *Haminoea cymbalum*은 브롬화된 trisnor-sesquiterpenoid인 kumepaloxane(1183)을 포함하고 있다. 이 동물이 녹조류 *Caulerpa racemosa*에서 주로 발견되기는 하나 이 물질은 녹조류에서 주로 발견되는 terpenoids와는 탄소골격과 작용기의 종류 및 위치에 있어서 판이하다. Kumepaloxane의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다.

Pulmonates는 공기호흡을 하는 연체동물로서 조간대의 상층부(high intertidal

zone)에서 발견된다. 이들은 polypropionates와 terpenoids를 함유하는데 특히 polypropionates는 그 종류가 다양하고 출현빈도가 높아 pulmonates의 대표적인 천연 물로서 잘 알려져 있다.

Onchids는 껍질이 약한 pulmonates로서 화학적 방어를 한다. *Onchidella binneyi*의 방어물질은 sesquiterpene aldehyde인 onchidal(1184)이다. 이 물질은 항미생물 작용을 하며 많은 유기체에 독성을 나타낸다. *Onchidium verruculatum*은 polypropionate triol인 ilikonapyrone(1185)과 이 물질의 여러 가지 esters 혼합물을 함유하고 있다. 이 종의 주대사물질은 11,13-dipropionate ester인 (1186)이다. *Trimusculus reticulatus*는 diterpenoids를 함유하고 있는 특이한 pulmonate이다. 6 $\beta$ -Isovaleryloxy-labda-8,13-dien-7 $\alpha$ ,15-diol(1187)과 2 $\alpha$ ,7 $\alpha$ -diacetoxy-6 $\beta$ -isovaleryloxy-labda-8,13-dien-15-ol(1188)의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. Diterpene(1187)은 포식자 sea-stars에 대한 방어역할을 하는 *T. reticulatus*의 점액(mucus)에서 발견되나 이 물질 자체의 방어효과는 조사되지 않았다.

Siphonariids는 limpet과 비슷한 껍질을 갖는 pulmonate 연체동물들이며 화학적 방어와 물리적 방어를 모두 할 수 있다. 오스트레일리아에서 발견되는 pulmonate *Siphonaria diemenensis*로부터 polypropionate 항생제인 diemenensins A(1189)와 B(1190)가 분리되었다. Florida에서 채집한 *S. pectinata*와 Chile에서 채집한 *S. lessoni*의 시료로부터 유사한 대사물질들이 분리되었다. *S. pectinata*가 pectinatone(1191)을 함유하고 있는데 비하여 *S. lessoni*로부터는 norpectinatone(1192) 및 (E)-와 (Z)-furanones (1193)-(1194)의 1:1 혼합물이 추출되었다.

New Zealand에서 채집한 *S. australis*로부터 크기가 비교적 작은 polypropionate 대사물질들이 분리되었다. Hemiacetal(1195)과 이 물질의 retro-aldol 분해산물인 ester(1196)의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었으나 C-4의 입체화학적 구조는 밝혀지지 않았다. *S. grisea*로부터 새로운 선형 polypropionate 대사물질인 siphonarienedione(1197)과 siphonarienolone(1198)이 분리되었으며 이 물질들의 구조는 분광 데이터 분석, 화학적 상호변환 및 (2S,4S,6S)-nonanoic acid로 분해시

킴으로써 결정되었다.

*Siphonaria*속으로부터 복잡한 cyclic polypropionates가 다수 발견되었다. *S. denticulata*로부터 denticulatin A(1199)와 B(1200)가 분리되었으며 이 물질들은 어류독성을 가진 물질들이다. Denticulatin A의 구조는 분광 데이터 분석과 화학적 상호변환에 의하여 결정되었으며 denticulatin B의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다.

오스트레일리아의 Sydney와 Townsville에서 각각 채집한 *S. zelandica*와 *S. atra*의 시료로부터 tricyclic compounds siphonarins A(1201)와 B(1202)가 분리되었다. 대응하는 dihydrosiphonarins인 (1203)과 (1204)가 Hawaii에서 채집한 *Siphonaria normalis*와 오스트레일리아의 Townsville에서 채집한 *S. laciniosa*의 시료들로부터 얻어졌다. Siphonarin A(1201)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었으며 (1202)-(1204)의 구조는 siphonarin A의 분광 데이터와 비교함으로써 결정되었다. 오스트레일리아에서 채집한 *S. baconi*로부터 siphonarin A(1201)와 함께 새로운 polypropionate 대사물질들인 baconipyrones A-D[(1205)-(1208)]가 분리되었다. Baconipyrones A의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었으며 나머지 화합물들은 분광 데이터를 비교하거나 siphonarins와 baconipyrones의 생합성적 경로를 가정함으로써 결정되었다. Mexico의 Puerto Vallarta에서 채집한 *S. maura*의 시료로부터 분리된 vallartanones A(1209)와 B(1210)의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었으며 절대배열은 CD exciton coupling 방법에 의하여 결정되었다.

Pulmonates로부터 추출된 polypropionates중 구조가 가장 특이한 것은 Fiji에서 채집한 *Siphonaria normalis*로부터 분리된 muamvatin(1211)이다. Adamantane과 흡사한 3중고리 cyclic ketal인 이 물질의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었으나 결사슬에 존재하는 비대칭 탄소중심(chiral centre)의 입체화학적 구조는 밝혀지지 않았다.

Opsthoobranchs와 pulmonates를 제외한 다른 연체동물에 대한 연구는 드물어 수종의 prosobranchs와 cephalopods 및 bivalves의 천연물에 국한되어 있다. 조간대의

limpet(prosobranch) *Collisella limatula*로부터 분리된 triterpene limatulone(1212)은 어류에 대한 강력한 포식억제 효과를 나타낸다. 두 개의 동일한 sesquiterpene이 결합된 이 물질의 구조는 분광자료의 해석에 의하여 결정되었다. *C. limatula*를 이용한 현장 및 실험실에서의 생태학적 실험에 의하여 limatulone의 방어효과에 관한 직접적인 증거가 얻어졌다.

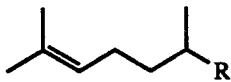
Prosobranch *Kelletia kelletii*는 항박테리아 효과를 보이는 kellestinins I(1213)과 II(1214)를 함유하고 있다. 이 물질들은 erythritol과 2-deoxyribose의 p-hydroxybenzoate esters이다. 지중해에 서식하는 whelk *Buccinum corneum*으로부터 kellestinin I(1256)과 함께 유사한 물질인 buccinulin(1215)이 분리되었으며 buccinulin의 구조는 합성에 의하여 확인되었다. Snail(prosobranch) *Nerita albicilla*에서 이미 알려진 옥상 천연물들인 fulvoplumierin(1216)과 isoflavones[(1217)-(1218)]가 분리되었다. 이 중에서 fulvoplumierin은 항박테리아 효과를 보이는 색소이다. 같은 시료로부터 새로운 norisoflavone인 albizoin(1219)이 분리되었으며 이 물질의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다.

일본에서 채집한 ivory shell(prosobranch) *Babylonia japonica*로부터 강력한 독성물질 surugatoxins가 분리되었다. Suruga만에서 채집된 시료의 중장(mid-gut)으로부터 surugatoxin(1220)과 neosurugatoxin(1221)이 분리되었으며 이 물질들의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. 이후에 surugatoxin의 구조는 합성에 의하여 확인되었다. *B. japonica*의 다른 시료에서 prosurugatoxin(1222)이 얻어졌으며 이 물질은 라세미 혼합물로 합성되었다. 이 물질들은 모두 오염된 물에 사는 해양 박테리아에 의해서 생성되어 *B. japonica*에 의하여 농축된 것으로 여겨진다.

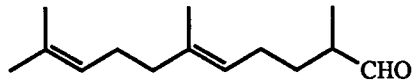
Giant clam인 *Tridacna maxima*의 조직으로부터 유일한 terpenoid 성분으로 germacrene C(1223)가 분리되었다. 그리고 *T. maxima*의 신장으로부터 비소를 포함하는 sugar sulphate(1224)가 분리되었으며 이 물질의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. Mussel *Mytilus galloprovincialis*로부터 새로운 mycosporine 유도체들인 mytilins A(1225)와 B(1226)가 얻어졌다.

Yessotoxin(1227)은 scallop인 *Patinopecten yessoensis*로부터 분리된 하리성 독성물질(diarrhetic shellfish poisoning)이다. 이 물질의 구조는 분광 데이터 분석에 의해서 밝혀 졌으며 부분적인 입체화학적 구조 역시 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. Polycyclic ethers에 속하는 이 물질은 구조상으로 brevetoxins, pectenotoxins, ciguatoxin등 dinoflagellates의 대사물질과 매우 유사하여 이 생물의 체내에서 생합성된 것이 아니고 먹이인 plankton에서 기인한 것이 거의 확실하다.

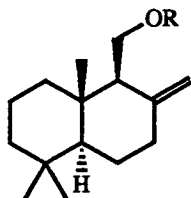
Adenochrome은 *Octopus vulgaris*의 기관지 중심부분에서 추출된 색소로서  $Fe^{+3}$  이온을 포함하고 있다. Adenochrome은 glycine과 이 아미노산의 이성체들인 adeno-chromines A(1228), B(1229) 및 C(1230)로부터 유래된 peptide들의 혼합물이다.



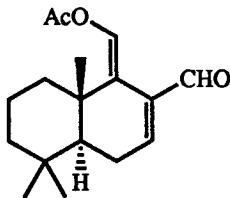
(1100, R = CHO) and (1101, R = CO<sub>2</sub>H)  
(*Melibe leonia*)



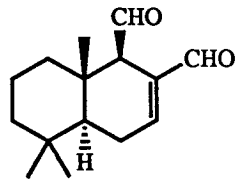
(1102)  
(*Anisodoris nobilis*)



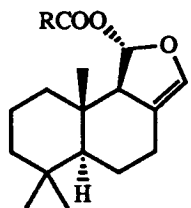
albicanol (1103, R = H)  
and acetate (1104, R = OAc)  
(*Cadlina luteomarginata*)



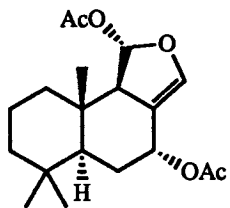
pu'ulenal (1105)  
(*Chromodoris albonotata*)



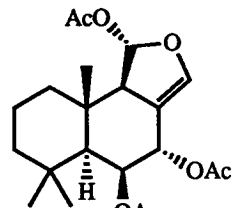
polygodial (1106)  
(*Dendrodoris* spp.)



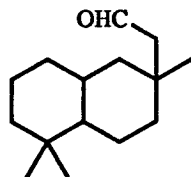
(1107)  
(*Dendrodoris* spp.  
and *Doriopsilla janaina*)



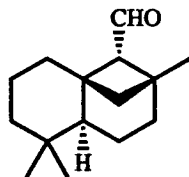
olepupane (1108)  
(*Dendrodoris* spp.  
and *Doriopsilla* spp.)



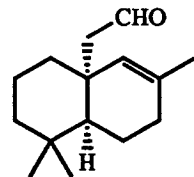
(1109)  
(*Dendrodoris grandiflora*)



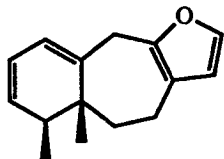
nanaimoal (1110)  
(*Acanthodoris nanaimoensis*)



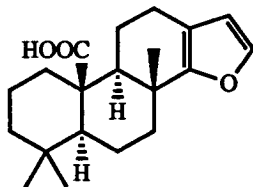
acanthodoral (1111)  
(*A. nanaimoensis*)



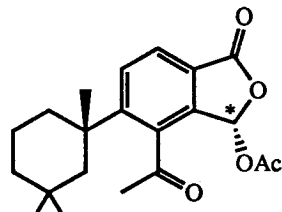
isoacanthodoral (1112)  
(*A. nanaimoensis*)



agassizin (1113)  
(*Hypselodoris agassizi*)

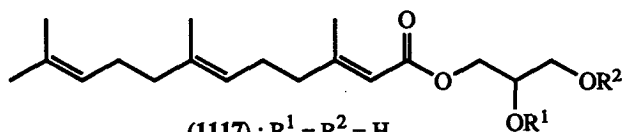


marginatafuran (1114)  
(*Cadlina luteomarginata*)



macfarlandins A (1115)  
and B (1116, epimer)  
(*Chromodoris macfarlandi*)



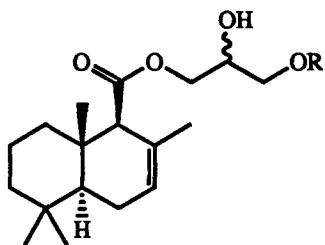


(1117) :  $R^1 = R^2 = H$

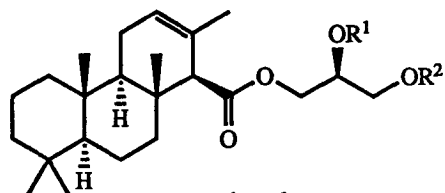
(1118) :  $R^1 = H, R^2 = Ac$

(1119) :  $R^1 = Ac, R^2 = H$

(*Archidoris odhneri*)



(1120,  $R = H$ ) and (1124,  $R = Ac$ )  
(*A. montereyensis*)

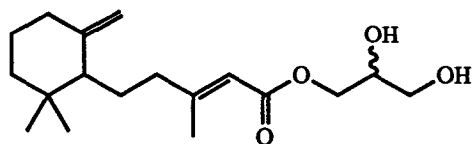


(1121) :  $R^1 = R^2 = H$

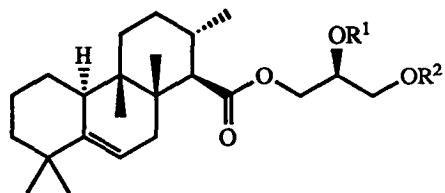
(1122) :  $R^1 = Ac, R^2 = H$

(1123) :  $R^1 = H, R^2 = Ac$

(*A. montereyensis*)



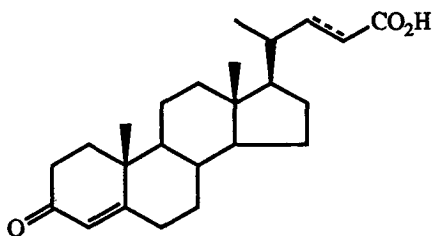
(1125)  
(*A. montereyensis*)



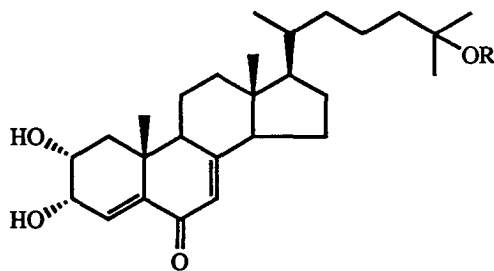
verrucosin A (1126) :  $R^1 = H, R^2 = Ac$

B (1127) :  $R^1 = Ac, R^2 = H$

(*Doris verrucosa*)



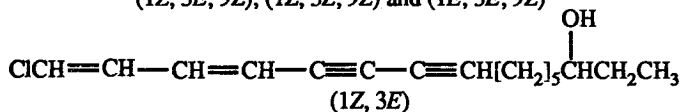
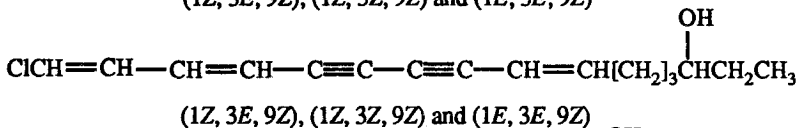
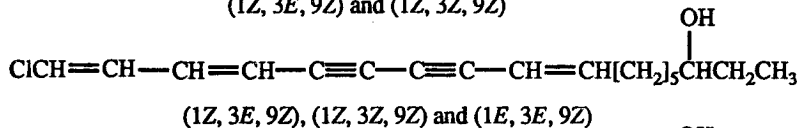
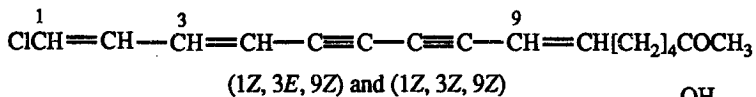
(1128) and (1129, dihydro)  
(*Aldisa sanguinea cooperi*)



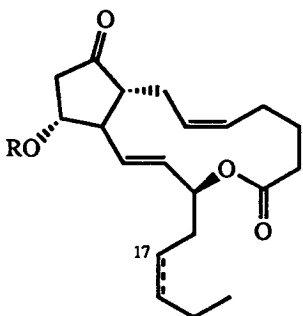
diaulusterol A (1130) :  $R = C(O)CH_2CH(OH)CH_3$

B (1131) :  $R = H$

(*Diaulula sandieguensis*)



chlorinated acetylenes (1132) - (1140)  
(*Diaulula sandiegensis*)

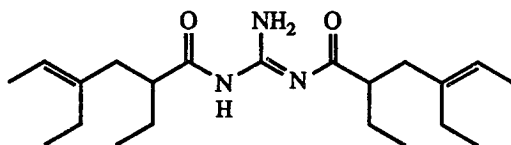


(1141) : R = Ac,  $\Delta^{17}\text{Z}$

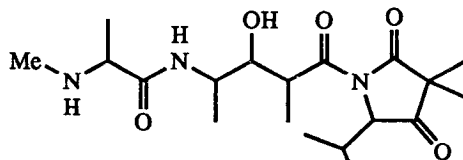
(1142) : R = H

(1143) : R = H,  $\Delta^{17}\text{Z}$

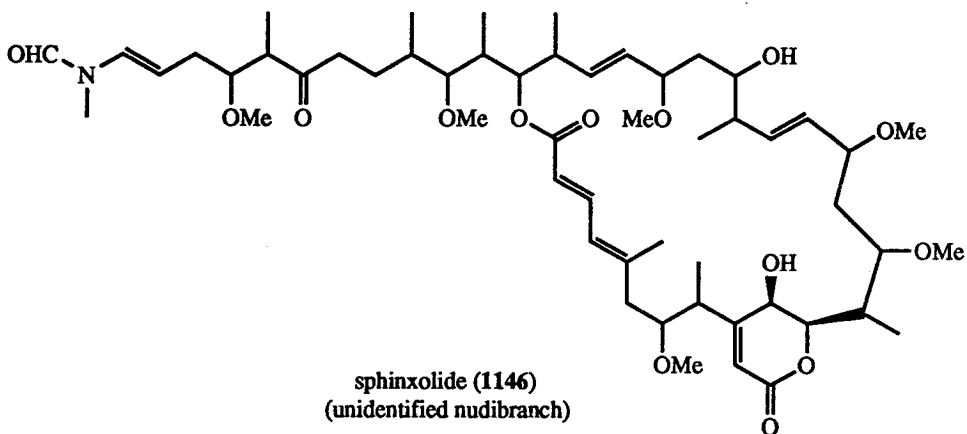
(*Tethys fimbria*)



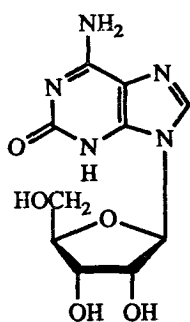
triophamine (1144)  
(*Triopha catalinae*)



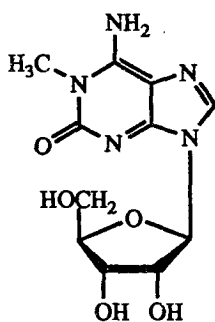
janolusimide (1145)  
(*Janolus cristatus*)



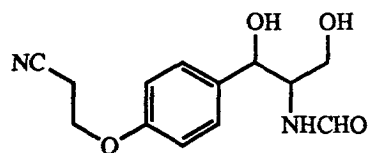
sphinxolide (1146)  
(unidentified nudibranch)



isoguanosine (1147)  
(*Diaulula sandiegensis*)



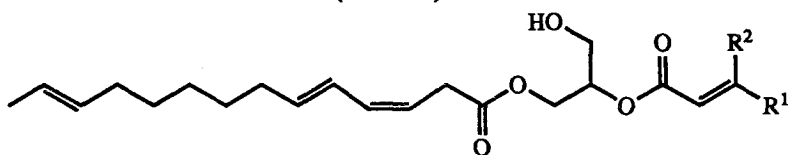
doridosine (1148)  
(*Anisodoris nobilis*)



bursatellin (1149)  
(*Bursatella leachii*)



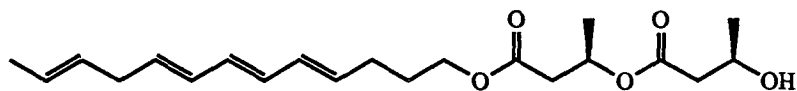
(1150)  
(*B. leachii*)



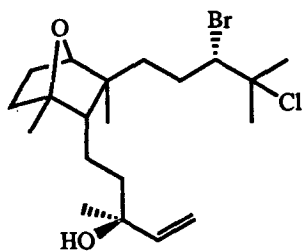
umbraculumin A (1151) :  $R^1 = R^2 = \text{Me}$

C (1153) :  $R^1 = \text{SMe}, R^2 = \text{H}$

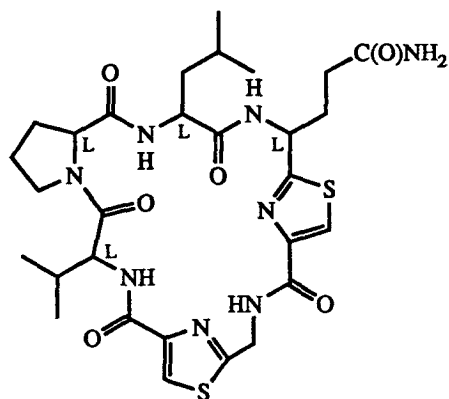
(*Umbraculum mediterraneum*)



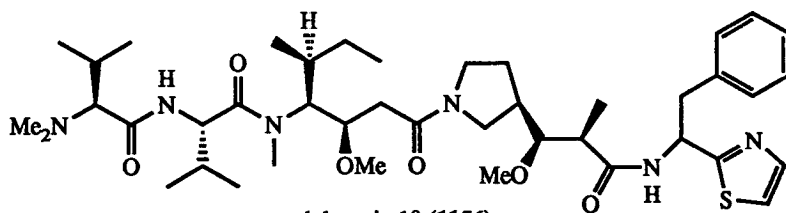
umbraculumin B (1152)  
(*U. mediterraneum*)



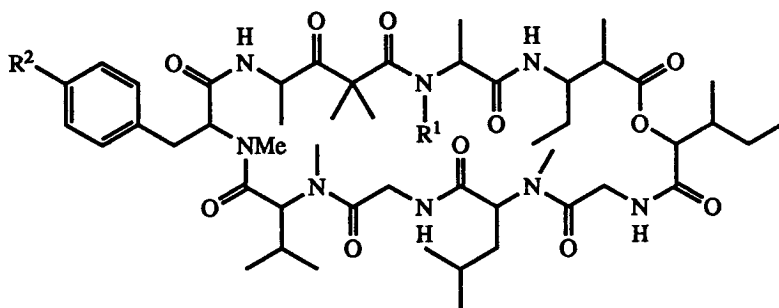
dactylomelol (1154)  
(*Aplysia dactylomela*)



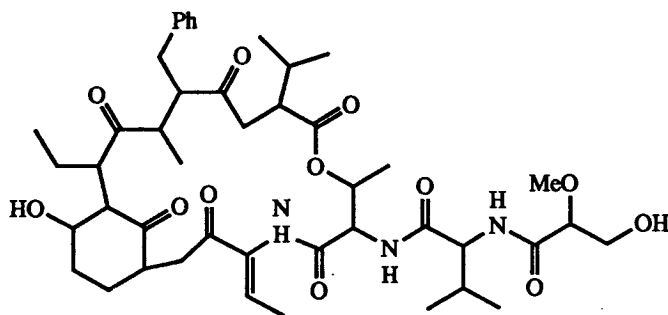
dolastatin-3 (1155)  
(*Dolabella auricularia*)



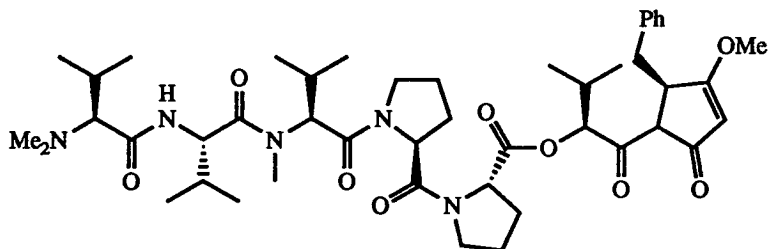
dolastatin 10 (1156)  
(*D. auricularia*)



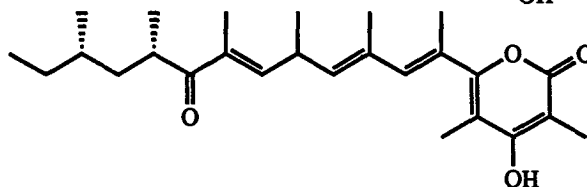
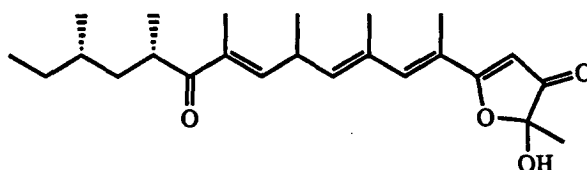
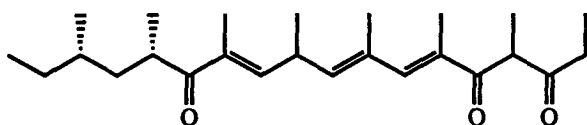
dolastatin 11 (1157) :  $R^1 = H, R^2 = OMe$   
12 (1158) :  $R^1 = Me, R^2 = H$   
(*D. auricularia*)



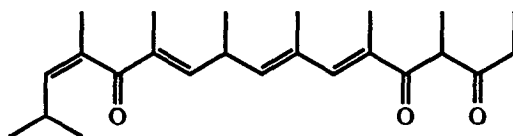
dolastatin 13 (1159)  
(*D. auricularia*)



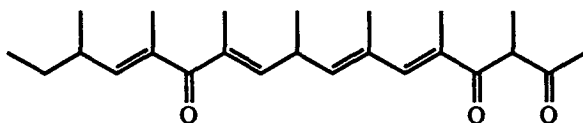
dolastatin 15 (1160)  
(*D. auricularia*)



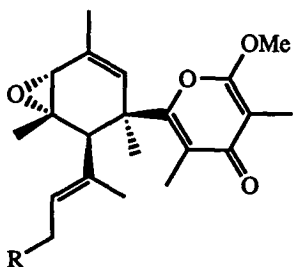
aglajnes 1 - 3 (1161 - 1163, from top to bottom)  
(*Aglaja depicta* and *Bulla stricta*)



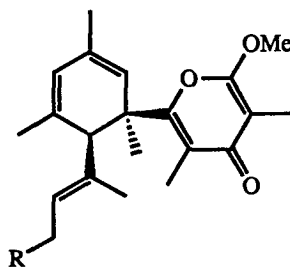
niuhinone-A (1164)  
(*Philinopsis speciosa*)



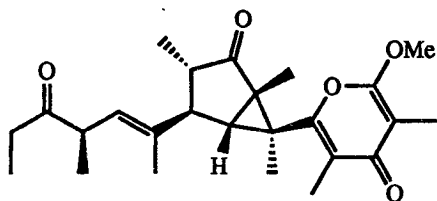
niuhinone-B (1165)  
(*P. speciosa*)



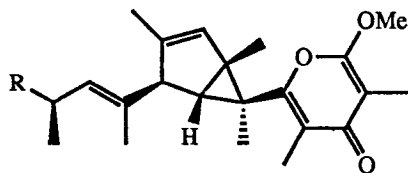
tridachione (1166, R = Me)  
and 15-nortridachione (1168, R = H)  
(*Tridachiella diomeda*)



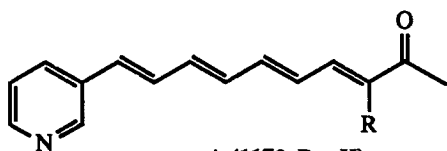
9,10-deoxytridachione (1167, R = Me)  
and 15-nor-9,10-deoxytridachione (1169)  
(*T. diomeda*)



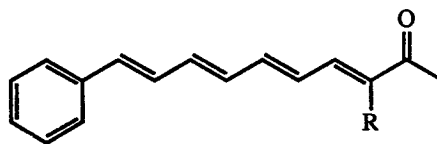
crispatone (1170)  
(*Tridachia crispata*)



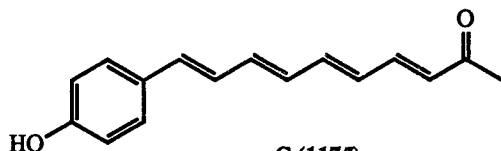
crispatene (1171, R = COEt) (*T. crispata*)  
and photodeoxytridachione (1172, R = H)  
(*Placobranchus ocellatus*)



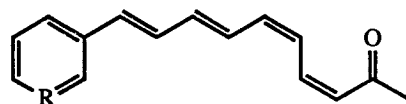
navenone A (1173, R = H)  
and (1176, R = Me)



navenone B (1174, R = H)  
and (1177, R = Me)

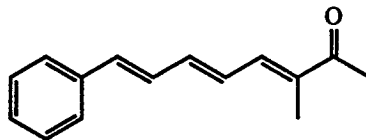
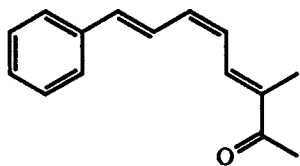


navenone C (1175)

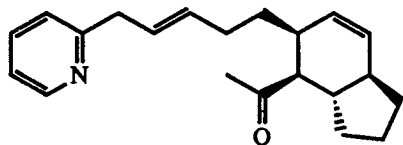


(1178, R = N) and (1179, R = CH)

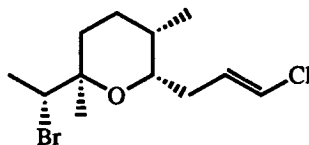
alarm pheromones of *Navanax inermis*



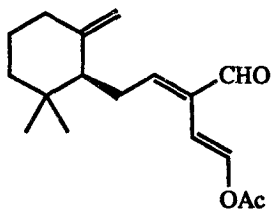
lignarenone-A (1180, left) and lignarenone-B (1181, right)  
(*Scaphander lignarius*)



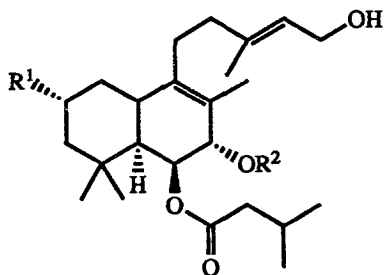
pulo'upone (1182)  
(*Philinopsis speciosa*)



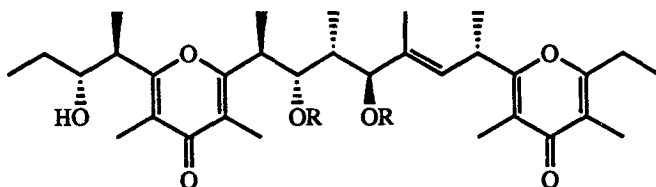
kumepaloxane (1183)  
(*Haminoea cymbalum*)



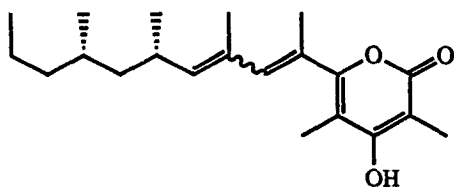
onchidal (1184)  
(*Onchidella binneyi*)



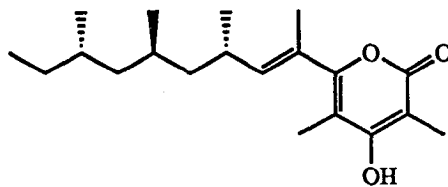
(1187) :  $R^1 = R^2 = H$   
(1188) :  $R^1 = OAc, R^2 = Ac$   
(*Trimusculus reticulatus*)



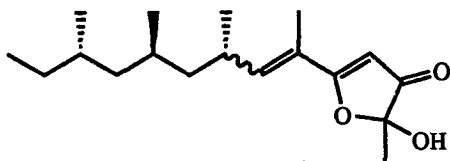
ilikonapyrone (1185,  $R = H$ ) and dipropionate ester  
(1186,  $R = COEt$ ) (*Onchidium verruculatum*)



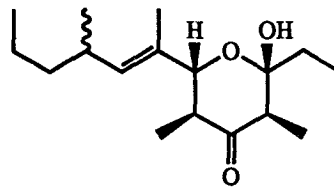
diemenensins A (1189, *E*) and B (1190, *Z*)  
(*Siphonaria diemenensis*)



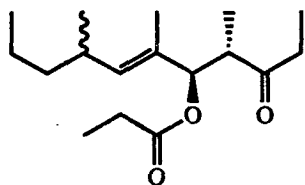
pectinatone (1191,  $R = Et$ ) (*S. pectinata*)  
and norpectinatone (1192,  $R = Me$ )  
(*S. lessoni*)



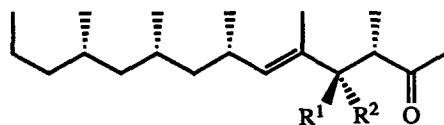
(1193, *E*) and (1194, *Z*)  
(*S. lessoni*)



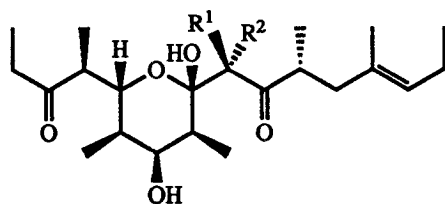
(1195)  
(*S. australis*)



(1196)  
(*S. australis*)



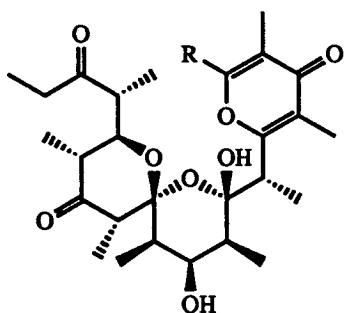
siphonarienedione (1197) :  $R^1 R^2 = O$   
siphonarienolone (1198) :  $R^1 = H, R^2 = OH$   
(*S. grisea*)



denticulatin A (1199) :  $R^1 = \text{Me}$ ,  $R^2 = \text{H}$

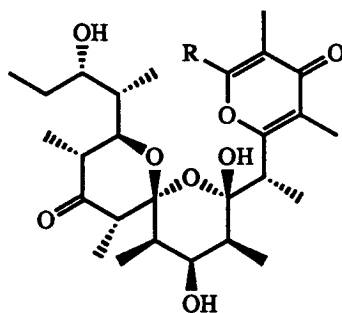
B (1200) :  $R^1 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{Me}$

(*Siphonaria denticulata*)



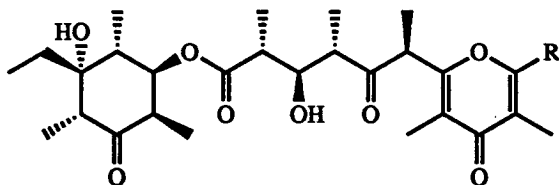
siphonarins A (1201,  $R = \text{Me}$ )  
and B (1202,  $R = \text{Et}$ )

(*S. zelandica* and *S. atra*)

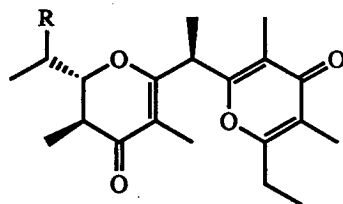


(1203,  $R = \text{Me}$ ) and (1204,  $R = \text{Et}$ )

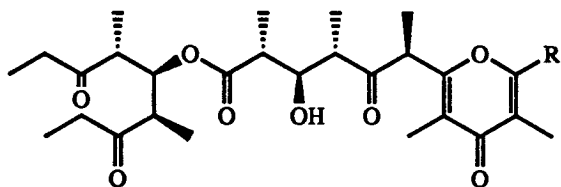
(*S. normalis* and *S. laciniosa*)



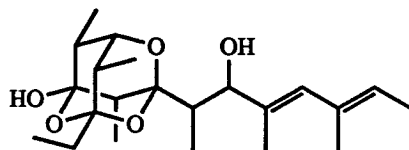
baconipyrones A (1205,  $R = \text{Et}$ )  
and B (1206,  $R = \text{Me}$ ) (*S. baconi*)



vallartanones A (1209,  $R = \text{Me}$ )  
and B (1210,  $R = \text{H}$ ) (*Siphonaria* sp.)

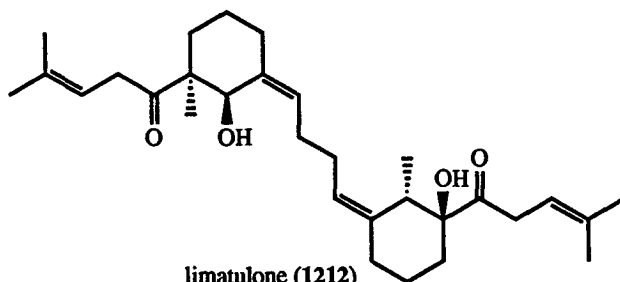


baconipyrones C (1207,  $R = \text{Et}$ )  
and D (1208,  $R = \text{Me}$ ) (*S. baconi*)

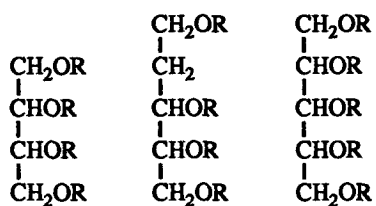


muambatin (1211)  
(*S. normalis*)



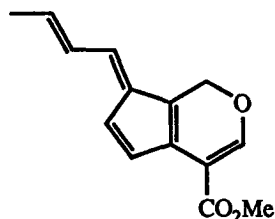


limatulone (1212)  
(*Collisella limatula*)

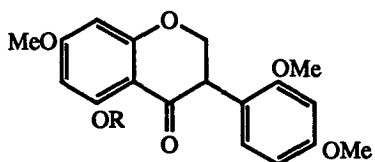


R = *p*-hydroxybenzoyl

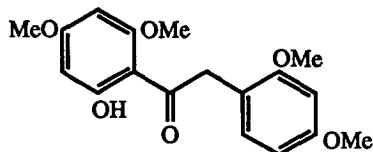
kelletinins I, II and buccinulin  
(1213 - 5, from left to right)  
(*Kelletia kelleitii* and *Buccinum corneum*)



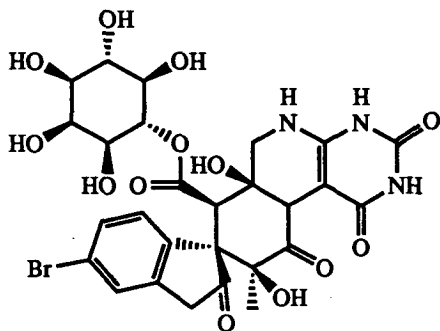
fulvopulmierin (1216)  
(*Nerita albicilla*)



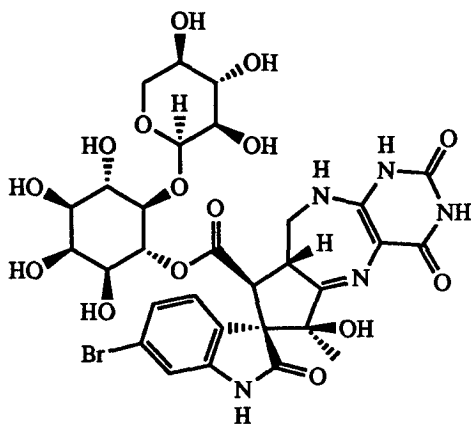
(1217, R = H) and (1218, R = Me)  
(*N. albicilla*)



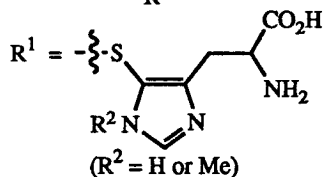
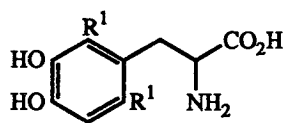
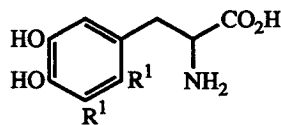
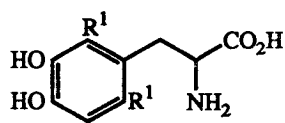
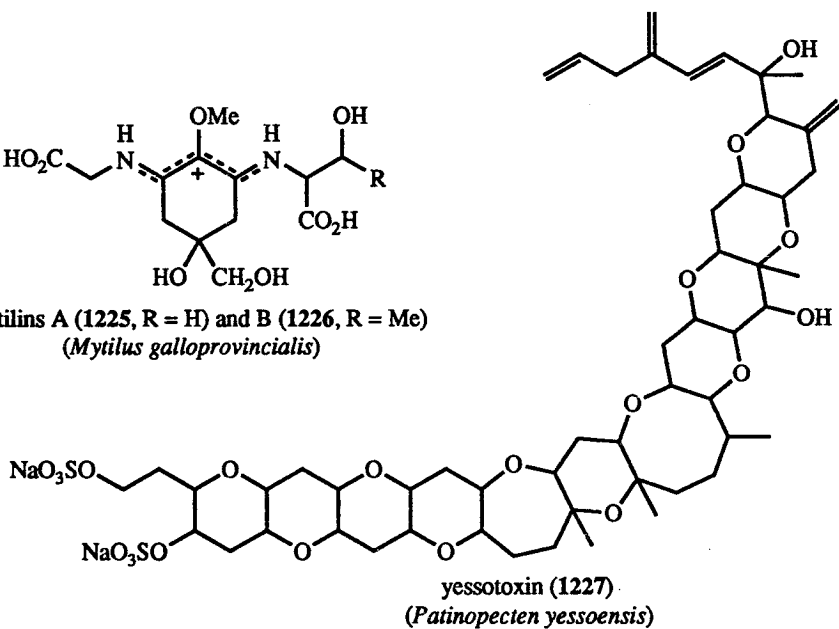
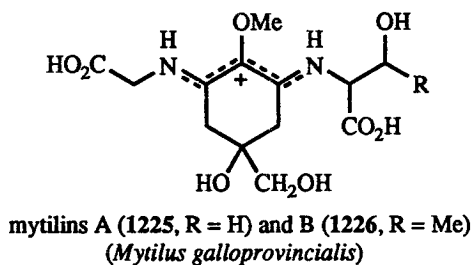
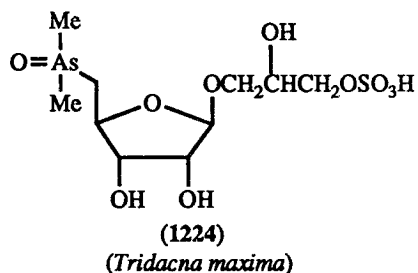
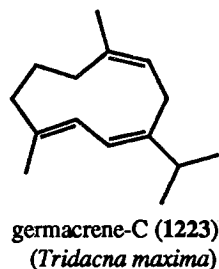
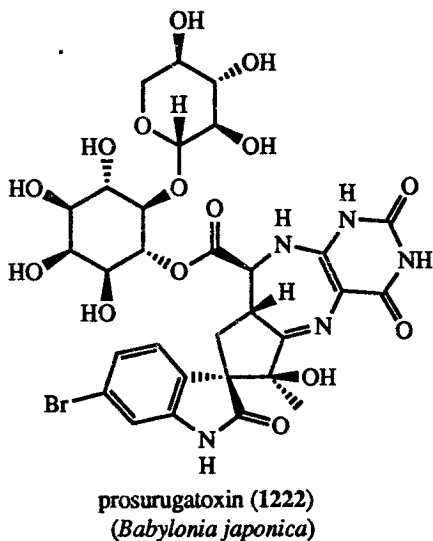
albizoin (1219)  
(*N. albicilla*)



surugatoxin (1220)  
(*Babylonia japonica*)



neosurugatoxin (1221)  
(*B. japonica*)



adenochromines A - C (1228 - 1230)  
(*Octopus vulgaris*)

## 제 7 장. 원색동물의 대사물질

### 7.1. 연구의 배경

원색동물(tunicates, phylum Chordata, class Ascidiacea)은 독립 혹은 군체를 이루어 단단한 물체에 부착하여 사는 생물이다. 전세계의 열대로부터 한대에 이르는 거의 모든 천해에 걸쳐 고루 분포하는 이들 원색동물은 그 종류 또한 매우 다양하여 (70,000종 이상) 현생 해양동물중 주된 분류군중의 하나이다. 원색동물에 대한 천연물 화학적 연구는 다른 해양생물에 비하여 늦게 시작되어 본격적인 연구가 80년대 초반부터 이루어 졌다. 그 결과 현재까지 이들로부터 분리된 천연물은 그 수가 100미만이어서 양적인 면에서는 해양 천연물중 아직 소수의 위치를 차지하고 있다(Fig 2-1).

그러나 원색동물은 현재 가장 주목 받고 있는 해양생물중의 하나이며 미래의 해양 천연물 연구의 핵심연구대상이 될 것으로 추측되고 있다. 그 이유는 크게 세 가지로 나눌 수 있는데 먼저 생태학적인 면에서 이들 tunicates는 부착생활을 하며 물리적인 방어수단을 거의 갖지 못하므로 대사물질에 의한 화학적 방어에 주로 의존하고 있어서 새로운 천연물의 추출 가능성이 매우 높다. 또한 현재까지 이들로부터 추출된 천연물은 구조가 매우 다양하여 추정 가능한 모든 생합성적 전구물질에 근원을 둔 물질들이 고루 분리되고 있다. 이러한 구조적 다양성은 tunicates를 제외하고는 sponges에서만 볼 수 있는 것이므로 tunicates가 가까운 미래에 해양 천연물에 있어서 현재 sponges가 차지하고 있는 중추적 위치를 이어 받을 가능성이 큰 것을 의미한다.

또한 tunicates는 천연물중 생리활성물질의 추출빈도가 다른 해양생물 보다 월등히 높아 거의 대부분의 물질이 생리활성도를 갖고 있으며 현재 신의약품으로 개발중에 있거나 개발 가능성이 크다고 알려진 물질들의 다수가 이들 생물로부터 분리되었기 때문이다. *Trididemnum*속에서 추출된 항암, 항바이러스, 면역억제제인 didemnins, *Eudistoma* spp.에서 추출된 항바이러스제 eudistomins, 최근 그 구조가 규명된 *Diazona chinensis*의 대사 물질인 항암제 diazonamides 등은 잘 알려진 예이다. 더욱

기 최근에는 이들 생물에서 분리된 물질중의 상당수가 해면의 대사물질과 구조적으로 유사함에 착안하여 - 동일 혹은 유사한 대사물질이 여러 종류의 생물로부터 추출되는 경우 이 대사물질은 공통적으로 공생하는 미생물에 의하여 생산되었을 가능성이 많으므로- tunicates로부터 미생물을 분리 배양하여 생리활성물질의 대량생산을 하려는 시도 또한 활발하다. 결론적으로 tunicates는 미래의 해양 천연물 연구를 주도할 생물로서 손꼽히고 있다.

## 7.2. 생물학적 특징과 분류

척삭동물(phylum Chordata)은 원척동물(原索動物, Protochordata)과 척추동물(脊椎動物, Vertebrata)로 나누어지며 원척동물에는 미척동물(尾索動物, Urochordata)과 두척동물(頭索動物, Cephalochordata)이 포함된다. 척삭동물은 해양, 민물, 육상 및 공중에 살며 착생생활을 하거나 자유생활을 한다. 세계적으로 70,000종 이상이 알려져 있으며 우리 나라에서는 미척동물아문 54종, 척추동물아문 1,379종으로 모두 1,433종이 밝혀져 있다.

단체 또는 군체이고, 체제는 유생형인 것, 성체가 고착생활로 인하여 퇴화한 것, 원시형인 것 등 변화가 많으나 전체적으로 보아 공통된 성질은 소화관의 등쪽에 척삭(notochord)이 생기는 것이다. 평생 척삭을 가지고 생활하는 것도 있고 척삭이 나중에 퇴화하거나 완전히 소멸되는 것도 있다.

척삭동물의 생물학적 특징은 다음과 같다.

1. 좌우대칭이다.
2. 삼배엽성이고, 체강(體腔, body cavity)이 잘 발달되어 있다.
3. 생활사의 어떤 시기에 척삭(notochord)을 갖는다.
4. 관상의 등쪽신경색(dorsal nerve cord)을 갖는다.

5. 생활사의 어떤 시기에 인두열(咽頭裂, pharyngeal cleft)을 갖는다.
6. 생활사의 어떤 시기에 꼬리를 갖는다.
7. 배쪽에 위치한 심장을 가지며 혈관계는 폐쇄형이다.
8. 완전한 소화계를 갖는다.

척삭동물문은 미색동물아문(尾索動物, Urochordata), 두색동물아문(頭索動物, Cephalochordata), 척추동물아문(脊椎動物, Vertebrata)으로 나뉘며 천연물 화학적으로 연구가 집중된 아문은 피낭동물아문(被囊動物亞門, Tunicata)이라고도 불리는 미색동물아문의 해초강이다.

미색동물은 모두 해양에서 발견되며 부유생활을 하는 것도 있으나 대부분이 성체가 되고 나면 고착생활을 한다. 고착성 동물의 유생은 원색동물의 성질을 뚜렷이 가지나, 고착하여 성체가 되면 체강이 없어 지고 소화기의 뒤쪽이 퇴화하며 배설기와 척색도 없어지고 신경관도 퇴화한다. 미색동물아문은 해초강(海鞘綱, Ascidiacea), 탈리아강(Thaliacea), 유형강(幼形綱, Larvacea)으로 나뉜다. 천연물 화학적으로 연구가 많이 이루어진 속과 그 분류체계를 살펴 보면 다음과 같다.

Class	Order	Family	Chemically investigated genera
Ascidiacea	Aplousobranchia	Polyclinidae	<i>Amaroucium, Aplidium, Pseudodistoma, Ritterella</i>
		Didemnidae	<i>Didemnum, Diplosoma, Leptoclinides Lissoclinum, Trididemnum</i>
		Polycitoridae	<i>Cystodytes, Eudistoma, Polycitorella</i>
	Phlebobranchia	Cionidae	<i>Ciona</i>
		Ascidiidae	<i>Ascidia, Phallusia</i>
	Stolidobranchia	Molgulidae	<i>Molgula</i>
		Pyuridae	<i>Halocynthia, Pyura</i>
		Styelidae	<i>Dendrodoa, Styela, Polyandrocarpa</i>

Table 7-1. Chemically investigated genera in tunicates and their taxonomical classifications.

### 7.3. 원색동물의 대사물질

Tunicates로부터 추출된 천연물은 그 종류가 매우 다양하여 추적 가능한 모든 생합성적 전구물질로부터 유래한 대사물질들을 망라하고 있다. Tunicates의 대사물질중 terpenoids나 prenylated mixed biosynthetic products등 대형 해조류나 강장, 해면동물 등 다른 여러 해양생물에서 주로 추출되는, mevalonate pathway에서 생합성되는 물질들은 대단히 드물게 발견된다(Fig 2-2). 그 대신 alkaloids의 추출빈도가 해양생물중 최대(60% 이상)이며 그 종류 또한 매우 다양하여 polycyclic heteroaromatics, linear and cyclic peptides, guanidines, indoles, carbolines등 여러 형태의 물질들이 고루 발견된다(Fig 2-3).

Tunicates의 terpenoids로는 *Styela plicata*로부터 추출된 cembrane계 diterpene인 styelolide(1231)가 유일하다. 화학분류학적인 관점에서 tunicates로부터 강장동물에서 흔히 발견되는 cembranoid diterpene이 얻어지는 것은 놀라운 일이다. 특히 styelolide는 탄소골격 뿐만 아니라 작용기의 종류와 위치에 있어서 조차 gorgonians의 전형적인 대사물질과 매우 유사하다.

*Aplidium californicum*으로부터 간단한 prenylated quinone과 hydroquinones (1232)-(1234)가 분리되었다. Cyclic ether인 chromene(1234)은 생체내에서 P388 림프구 백혈병을 억제하며 또한 암의 발병을 막는 효과가 있다. Chromene에 한 unit의 isoprene이 결합된 형태의 물질인 chromenol(1235)은 *Aplidium constellatum*으로부터 분리되었다. *Amaroucium multiplicatum*으로부터 chromene(1234)과 함께 hydroquinones인 (1236)과 (1237)이 분리되었다. 산화를 억제하는 효과를 나타내는 이 물질들의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었으며 합성에 의하여 확인되었다. Verapliquinones는 Brittany에서 채집한 *Aplidium*속으로부터 추출된 diprenylquinones이다. HPLC에 의해서 기하 이성체인 verapliquinones A(1238)와 B(1239)의 4:1 혼합물이 얻어 졌으며 마찬가지로 기하 이성체인 verapliquinones C(1240)와 D(1241)의 4:1 혼합물이 부대사물질로 얻어 졌다. 이 물질들의 구조는 혼합물의 분광 데이터로부

터 결정되었다.

Tunicates의 대사물질중 특이한 steroids는 보고된 예가 거의 없다. *Phallusia mamillata*와 *Ciona intestinalis*로부터 분리된 항암효과를 보이는 steroidal C24 hydroperoxide(1242)가 유일한 예이다.

Tunicates로부터 추출된 lipids나 그 밖의 fatty acids로부터 기원한 물질들은 질소를 함유하는 경우가 많다. 다수의 prenylated quinones가 추출된 *Aplidium*속으로부터 항미생물, 항바이러스 및 항암효과를 보이는 2,3-threo-13,14-erythro-aplidiasphingosine (1243)이 추출되었다. 이 물질의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 밝혀졌으나 절대배열은 합성에 의하여 결정되었다. Aplidiasphingosine의 2,3-erythro-isomer와 2,3-threo-isomer에 대한 자세한 합성과정은 발표되었다. *Pseudodistoma kanoko*로부터 calmodulin 길항작용을 하는 두 개의 특이한 lipids계 항종양성 alkaloids가 분리되었다. Pseudodistomins A(1244)와 B(1245)의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다.

Didemnenones A-D(1246)-(1249)는 항암효과를 보이는 cyclopentenone 유도체들이다. Didemnenones A와 B는 *Trididemnum cyanophorum*으로부터 분리되었고 Didemnenones C와 D는 *Didemnum voéltzkovi*로부터 분리되었다. 이들은 강력한 생리활성도 이외에도 대단히 큰 광회전도로 유명하다. 이 물질들의 구조는 X선 결정구조 분석으로 구조가 결정된 methyl acetal 유도체와 분광 데이터를 비교함으로써 결정되었다. Didemnenones는 최근 전합성에 성공하였다.

Florida에서 채집한 균체 tunicate인 *Didemnum candidum*으로부터 9각형 lactone 고리를 가진 eicosanoid 유도체들이 분리되었다. Ascidiatrienolides A(1250), B(1251) 및 C(1252)의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었으며 입체화학적 구조는 수소 짝지음 상수로부터 유추되었다. *Didemnum candidum*의 조추출물(crude extract)은 소염효과를 보였으나 ascidiatrienolides는 이 생리활성도와 관련이 없는 것으로 확인되었다.

해면동물과 마찬가지로 원색동물로부터도 대단히 흥미있는 macrolides가 계속적

으로 추출되고 있다. Okinawa에서 채집한 *Eudistoma cf. rigida*의 시료로부터 항암효과를 보이는 macrolide계 대사물질인 iejimalides A(1253)와 B(1254)가 분리되었다. 여러 가지 NMR 분광 실험들이 이 물질들의 구조를 밝히는데 이용되었으나 입체화학적 구조는 확인되지 않았다. *Lissoclinum patella*로부터 항암효과를 보이는 macrolides인 patellazoles A(1255), B(1256) 및 C(1257)가 분리되었다. 이들은 모두 thiooxazole이 포함된 결가지를 가지고 있다. Patellazoles B와 C의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. *Lissoclinum bistratum*으로부터 macrocyclic amides인 bistratenes A(1258)와 B(1259)가 분리되었다. 강력한 항암효과를 보이는 bistratenes의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. 이들의 구조는 최근에 2-D NMR 실험에 의하여 다시 수정되었다. 여기서 언급한 모든 macrolides는 탄소고리의 유연성과 결정구조 획득의 어려움으로 인하여 입체화학적 구조가 밝혀지지 않았다.

Tunicates의 대사물질중 출현빈도가 가장 높은 것은 amino acids에서 기원한 부분이 골격의 대부분을 이루는 alkaloids인데 이들은 크게 세 그룹 즉 1-3개의 amino acids가 결합된 작은 물질과 cyclic peptides 및 polycyclic aromatic alkaloids로 나누어 진다. N,N'-Di(phenylethyl)urea(1260)가 *Didemnum ternatanum*에서 고농도(유기 추출물의 28%)로 발견되었으며 3,5-diiodo-4-methoxyphenylethylamine(1261)이 부대사 물질인 urea(1262)와 함께 Guam에서 채집한 *Didemnum*속으로부터 분리되었다. *Dendrodoa grossularia*로부터 항암효과를 보이는 dendrodoine(1263)이 분리되었으며 이 물질의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었고 합성에 의하여 확인되었다. *D. grossularia*로부터 얻어진 indol-3-yl-4H-imidazol-4-one(1264)의 구조는 합성에 의하여 확인되었다. 북대서양에서 발견되는 tunicate *D. grossularia*로부터 항암효과를 보이는  $\alpha$ -carboline인 grossularines 1(1265)과 2(1266)가 추출되었다. Grossularine 2의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었으며 grossularine 1의 구조는 분광 데이터 비교분석에 의해서 수정되었다.

*Pyura sacciformis*에서 6-bromoindole-3-carboxaldehyde와 함께 발견된 7-bromo-2,4(1H,3H)-quinazolinedione(1267)의 구조는 합성에 의하여 확인되었다.



Fiji에서 채집한 *Polycitorella mariae*로부터 추출된 citorellamine(1268)은 항미생물, 살충 및 항암효과를 보인다. 최근 이 물질의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 수정되었다. *Aplidium pliciferum*으로부터 얻어진 thiazole 유도체인 (1269)와 (1270) 및 imidazole 유도체(1271)의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었으며 합성에 의하여 확인되었다. New Zealand에 서식하는 *Aplidium*속으로부터 항암 및 항미생물 효과를 보이는 1,2,3-trithiane(1272) 유도체가 추출되었다. 이 물질을 증성용액으로 만들어 실온에서 한 달 동안 방치해 두면 예전에 *A. pliciferum*의 대사물질로 보고되었던 2-vanilloyl imidazole(1271)이 얻어진다. Etzionin (1273)은 홍해에서 발견되며 붉은 색을 띄는 미확인종으로부터 얻어지는 diketopiperazine hydroxamate 유도체로서 항진균 효과를 보인다. 이 물질의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다.

Tunicates로부터 추출된 small alkaloids중 가장 유명한 것은  $\beta$ -carboline 유도체인 항미생물, 항바이러스제 eudistomines이다. 이들은 Caribbean Sea에 서식하는 *Eudistoma* spp.와 New Zealand일대에서 채집된 *Ritterella sigillinoides*로부터 주로 분리되었다. 강력한 생리활성물질인 eudistomines는 의약품으로 개발중에 있으며 유기합성의 중요한 목표이다. Eudistomins D(1274), J(1275), N(1276) 및 O(1277)은 간단한 브롬화된  $\beta$ -carbolines이고, eudistomins G(1278), H(1279), I(1280), P(1281) 및 Q(1282)는  $\beta$ -carboline 고리의 C-1에 2-pyrrolinyl기를 가지고 있으며 eudistomins A(1283)와 M(1284)은 그 위치에 2-pyrrolyl기를 가지고 있다. Eudistomins C(1285), E(1286), K(1287) 및 L(1288)은 아주 특이한 oxathiazepine 고리를 가지고 있다. 광범위한 screening 결과와 함께 eudistomins D, H, I, M, N, O 및 Q에 대한 합성과정이 보고되었다.

Bermuda에서 채집한 *E. olivaceum*의 시료로부터 eudistomins G(1278), H(1279) I(1280) 및 P(1281)과 함께 새로운  $\beta$ -carbolines인 eudistomins R(1289), S(1290) 및 T(1291)가 분리되었다. 합성된 eudistomin인 7-bromoeudistomin D(1292)는 벗겨진 근육 섬유질을 위축시키고 조개진 근소포체(sarcoplasmic reticulum)로부터 calcium ion의 방출을 야기시킨다. Eudistomin D의 합성 유도체인 9-methyl-7-bromoeudistomin

D는 골격근육의 근소포체로부터 calcium ion의 방출을 유도하는 작용을 한다.

최근 New Zealand에서 서식하는 *Ritterella sigillinoides*에서 분리된 eudistomin K(1287)에 대한 NOEDS 실험 데이터를 근거로 유사한 구조의 eudistomins C(1285), E(1286), F(1293), K(1287) 및 L(1288)의 입체화학적 구조가 수정되었으며 eudistomin K의 경우에는 X선 결정구조 분석에 의하여 그 구조가 확인되었다. 계속해서 New Zealand에서 채집된 같은 생물로부터 eudistomin K sulphoxide와 debromoeudistomin K(1294)가 분리되었다. Eudistomin K sulphoxide는 항암효과를 나타내며 이 물질의 구조는 eudistomin K로부터 합성하여 확인되었다.

Okinawa에서 채집한 *Eudistoma glaucus*로부터 얻어진 eudistomidin A(1295)는 calcium ion에 결합하는 단백질 calmodulin의 길항물질이다. *Eudistoma fragum*은 새로운 eudistomin계 alkaloid woodinine(1296)을 포함하고 있으며 이 물질의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다.

Eudistomin 유도체들중의 일부는 강력한 항바이러스 효과를 보이기 때문에 이들은 합성표적으로 인기가 매우 높다. Eudistomins C(1285), E(1286), F(1293), K(1287) 및 L(1288)에 대한 두 가지 합성경로가 발표되었다. Eudistomin A(1283)는 Fischer indole 경로에 의하여 합성되었다. Deamino-debromo-eudistomin L과 N(10)-acetyleudistomin L 이 5-bromoindole과 L-cysteine로부터 시작해서 합성되었다. 유사한 반응경로가 (-)-eudistomin L(1288)과 (-)-debromoeudistomin L의 합성에 이용되었다. Eudistomins S(1290)과 T(1291)는 각각 5-bromotryptamine과 tryptamine 으로부터 합성되었다. Eudistomins I(1280)와 T(1291)의 합성과정은  $\alpha$ -ketoimidoyl chloride가 silver ion 촉매에 의해 고리화되는 단계를 포함한다. Eudistomins I(1280), M(1284) 및 T(1291)는 tryptamine과 2,3-diketoester의 축합에 의해서 합성되었다. Eudistomins H(1279), I(1280) 및 P(1281)를 합성하는 핵심반응으로 Bischler-Napieralski 반응이 이용되었다.

Tunicates로부터 분리된 cyclic peptides는 *Lissoclinum patella*와 *Trididemnum* spp.로부터 주로 추출되었는데 이들은 강력한 생리활성도와 구조결정의 어려움으로 유

명하다. Ulicyclamide(1297)와 ulithiacyclamide(1298)는 *L. patella*로부터 분리된 cyclic peptides 계열의 물질들중에 처음으로 발견된 것들이다. 이 물질들의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었으나 이 중에서 ulithiacyclamide의 구조는 자세한 FAB 질량분석 데이터에 의하여 수정되었다. Ulicyclamide(1297)를 고체상에서 높은 수율로 합성하는 방법이 보고되었으며 ulithiacyclamide(1298)에 대한 두 가지 합성경로도 보고되었다. Pohnpei에서 채집한 *L. patella*의 시료로부터 구조적으로 ulithiacyclamide와 아주 유사한 ulithiacyclamide B(1299)가 얻어졌다. Ulithiacyclamide B는 KB cell line에 매우 강력한 항암효과를 나타낸다. NMR과 분자역학 계산을 이용하여 ulithiacyclamide의 형태(conformation)를 연구한 결과가 발표되었다.

대보초(Great Barrier Reef)에서 발견된 tunicates의 미확인종으로부터 ulithiacyclamide(1298)와 대칭적인 cyclic tetrapeptide인 ascidiacyclamide(1300)가 분리되었다. 항암효과를 보이는 (1300)의 구조는 이후에 전합성에 의하여 확인되었으며 절대배열 역시 결정되었다. 또한 X선 결정구조 분석에 의해서 고체상태에서의 conformation이 확인되었다.

*Lissoclinum patella*의 다른 시료로부터 항암효과를 보이는 새로운 cyclic peptides인 patellamides A(1301), B(1302) 및 C(1303)가 분리되었다. 처음 제시된 구조대로 patellamides B와 C를 합성한 결과 자연적으로 추출되는 대사물질과 달랐으며 이 데이터를 근거로 구조가 수정된 patellamides A, B 및 C의 구조를 합성하였더니 천연 대사물질들과 동일하다는 것이 확인되었다. 처음 제시되었던 구조들은 개개의 amino acids의 구조는 정확하였으나 이들의 결합순서는 실제와 정반대이었는데 이점이 peptides의 구조결정에 있어서 가장 어려운 과정이다.

부대사물질 cyclic peptide들인 (1304)-(1306)이 얻어 졌으며 이들의 아미노산 결합서열은 FAB 질량분석 데이터에 의하여 결정되었다. 이 물질들의 구조를 밝히는 과정에서 thiazole을 포함하는 아미노산의 절대배열을 결정하는 편리한 방법이 개발되었으며 이 방법에 의하여 peptides(1298)과 (1304)-(1306)은 모두 R 절대배열을 갖는다

는 것이 밝혀 졌다.

대보초(Great Barrier Reef)에서 발견된 *L. patella*의 시료로부터 항암효과를 보이는 patellamide D(1307), lissoclinamide 4(1308) 및 lissoclinamide 5(1309)가 분리되었으며 분광 데이터 분석에 의하여 그 구조가 결정되었다. 이후에 같은 tunicate로부터 lissoclinamide 6(1310)이 추가로 발견되었다. 이들 cyclic peptides는 공생 해조류인 *Prochloron*속에서도 발견되었다. Patellamide D의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었으며 이 물질의 형태는 molecular modelling에 의해서 얻어진 결과와 비교되었다. 위에서 언급한 patellamides A(1301), B(1302) 및 C(1303)의 분광 데이터에 대한 수정된 분석결과는 *L. patella*로부터 새로이 분리된 대사물질들인 prelissoclinamide 2(1311)와 preulicyclamide(1312)등 oxazole ring이 열려 있는 전구 물질들의 구조를 밝히는데 이용되었다.

Bistratenes A(1258)와 B(1259)를 함유하는 *Lissoclinum bistratum*으로부터 cyclic peptides bistratamides A(1313)와 B(1314)가 추출되었다. Bistratenes가 숙주인 tunicate에서만 발견되는 반면에 bistratamides는 공생 해조류 *Prochloron*속에서도 발견된다.

Tunicates의 대사물질중 가장 유명한 것은 Caribbean Sea에서 서식하는 *Trididemnum* spp.로부터 추출된 항종양, 항암, 항바이러스, 면역 억제제인 didemnins이다. Cyclic depsipeptides인 이들은 해양 천연물로부터 신의약품을 개발하는 선도물질이며 특히, 강력한 생리활성물질인 didemnin B는 2단계 임상실험중이며 수 년내에 시판될 예정이다. Didemnins A(1315), B(1316) 및 C(1317)의 구조는 field-desorption 질량분석 데이터에 의하여 결정되었으나 합성결과에 의해서 (3S,4R)-statine 잔기가 (3S,4R,5S)-isostatine 잔기로 그 구조가 수정되었다. 최근 didemnin B(1316)에 대한 완전한 분광 데이터 분석결과가 보고되었으며 X선, NMR, 분자 동력학 및 분자역학을 이용하여 didemnins A와 B의 형태(conformation)를 연구한 결과가 발표되었다. Didemnins A(1315), B(1316) 및 C(1317)를 높은 수율로 생성하는 고리화 반응이 보고되었는데 이 반응은 서로 다른 상(phase)에서 일어나는 반응이다. Didemnin A와 B

에 대한 효과적인 전합성 과정이 보고되었다. 또한 didemnins의 macrocyclic ring에 대한 합성과정도 발표되었다. *Trididemnum solidum*으로부터 얻어진 didemnins A-E (1315)-(1319)의 구조결정 과정, 전합성 및 약리작용에 대한 종설논문이 발표되었다.

Tunicates로부터 추출된 polyaromatic alkaloids는 sponges에서 분리된 동일계열의 물질들과 매우 유사하여 이들의 생합성적 주체에 대한 의문을 제시한다. 2-Bromoleptoclinidinone(1320)은 Truk Lagoon에서 채집한 *Leptoclinides*속에서 추출된 항암물질이다. 특이한 5중고리 alkaloid인 이 물질의 구조는 long-range proton-carbon coupling 데이터에 의하여 결정되었으나 이후에 부정확한 것으로 확인되었다. 이 물질의 정확한 구조는 ascididemnin(1321)의 브롬화된 유도체로 밝혀졌다. 이것은 이 대사물질을 화학적으로 상호변환 시킨 결과 *Didemnum*속에서 얻어진 ascididemnin으로 바뀌어 졌기 때문이다. Okinawa에서 채집한 시료에서 추출된 항암물질 ascididemnin(1321)의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. Ascididemnin은 quinoline-5,8-quinone으로부터 4단계로 합성되었다.

Guam에서 채집한 *Trididemnum*속으로부터 얻어진 shermilamine A(1322)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. 이 대사물질과 상당히 유사한 alkaloid들인 segoline A(1324), segoline B(1325), isosegoline A(1326), norsegoline(1327), eilatin(1328) 및 debromoshermilamine A가 홍해에서 채집한 *Eudistoma*속으로부터 분리되었다. Debromoshermilamine A의 경우에 이 보다 먼저 발표된 *Trididemnum*속에서 얻어진 대사물질 shermilamine B(1323)가 동일한 물질이라는 사실이 확인되었기 때문에 shermilamine B(1323)라는 명칭이 우선권을 갖는다. Segoline A(1324)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었으며 다른 것들은 분광 데이터를 비교 분석함으로써 결정되었다. Eilatin(1328)은 홍해의 Eliat에서 채집한 *Eudistoma*속의 같은 종으로부터 다시 추출되었으며 이 물질의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다.

*Cystodytes dellechiajei*로부터 추출된 4중고리 alkaloids인 cystodytins A(1329), B(1330) 및 C(1331)는 강력한 항종양 효과를 보인다. 이 물질들의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. Varamines A(1332)와 B(1333)는

*Lissoclinum vareau*로부터 얻어진 항암물질이다. 이 물질들의 구조는 분광 데이터 분석과 산화반응에 의하여 varamine A를 대응하는 iminoquinone로 변환시켜 봄으로써 결정되었다. 이후에 iminoquinone은 diplamine(1334)이라는 이름으로 *Diplosoma*속으로부터 분리되었다. Lamellarins는 육식성 prosobranch mollusc인 *Lamellaria* sp.로부터 처음 추출된 hexacyclic alkaloids이다. 최근 이 계열의 물질 lamellarins E-H(1335)-(1338)가 tunicate *Didemnum characcum*으로부터 추출됨으로써 lamellarins이 mollusc가 아니라 tunicate의 대사물질인 것이 밝혀 졌다. Lamellarin E(1335)의 구조는 X선 분석에 의하여 결정되었으며 나머지 물질은 분광자료 해석에 의하여 밝혀 졌다.

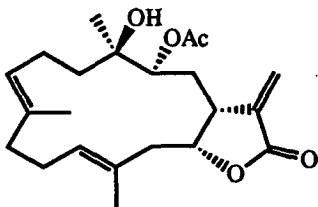
Linear peptides인 tunichromes는 *Ascidia nigra*와 *Molgula manhattensis*로부터 분리된 혈액 환원성 색소들이다. 이들은 cyclic peptides lamellarins와 생합성적 기원이 동일하다고 추측된다. Tunichrome은 tunicates 혈액속의 금속 ion들과 결합하여 이들을 환원시키는 역할을 한다. 이들은 공기중에서 대단히 불안정한데 Nakanishi 그룹의 오랜 노력에 의하여 An-1(=B-1,1339), An-2(1340), An-3(1341), Mn-1(1342), Mn-2(1343)등의 유도체들이 분리되었고 이들의 구조는 분광자료의 해석과 유기합성에 의하여 결정되었다. 특히 An-1(1339)은 최근 라세미 혼합물의 형태로 전합성되었다. 이들과 금속 vanadium과의 결합에 대한 증거들이 얻어 졌으나 안전한 착염의 분리는 성공하지 못하였다.

Tunicates로부터 위에서 언급한 범주에 들지 않는 대사물질이 몇 개 추출되었다. 항미생물 및 항암효과를 보이는 polyandrocarpidines는 California만에서 채집한 *Polyandrocarpa*속으로부터 분리된 대사물질들이다. 처음 추출되었을 때 polyandrocarpidines I과 II으로 명명된 구조가 질량분석 데이터에 의하여 제시되었으나 <sup>1</sup>H NMR 데이터를 자세히 분석한 결과 부정확한 것으로 확인되었으며 결국 4개의 물질 즉 polyandrocarpidines A(1344), B(1345), C(1346) 및 D(1347)가 밝혀 졌다. 이후에 hexahydropolyandrocarpidine(1348)의 합성에 관한 연구결과가 발표되었다.

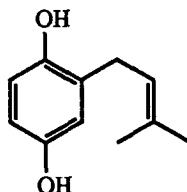
*Halocynthia roretzi*로부터 흔히 발견되는 mycosporine 유도체인 (1349)와

betaine 형태인 halocynine(1350)이 분리되었다. 2'-Deoxynucleoside uronic acid들인 thymidine-5'-carboxylic acid(1351)와 2'-deoxy-uridine-5'-carboxylic acid(1352)가 지중해에 서식하는 tunicate *Aplidium fuscum*으로부터 분리되었다.

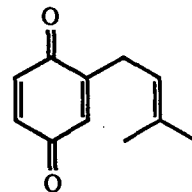
Didemnins를 함유하는 *Trididemnum solidum*으로부터 nickel이 결합된 청녹색의 porphyroid계 색소인 tunichlorin(1353)이 추출되었다.



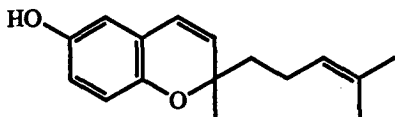
styelolide (1231)  
(*Styela plicata*)



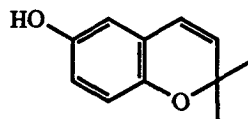
(1232)



(1233)

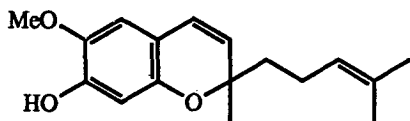


chromenol (1235)  
(*Aplidium constellatum*)

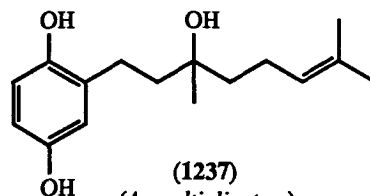


chromene (1234)

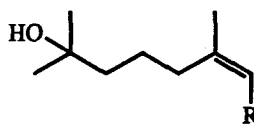
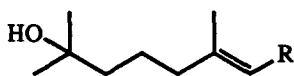
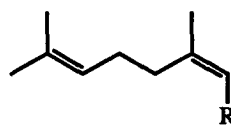
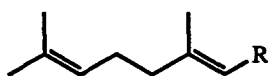
prenylated mixed biosynthetic products  
from *Aplidium californicum*



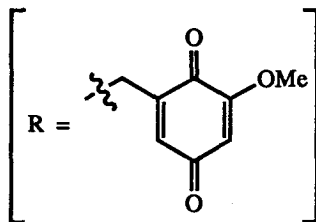
(1236)  
(*Amaroucium multiplicatum*)



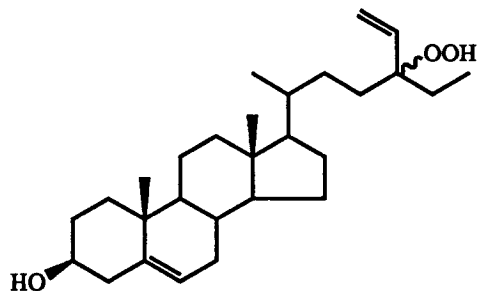
(1237)  
(*A. multiplicatum*)



verapliquinones A - D (1238 - 1241,  
from upper left to lower right)  
(*Aplidium* sp.)

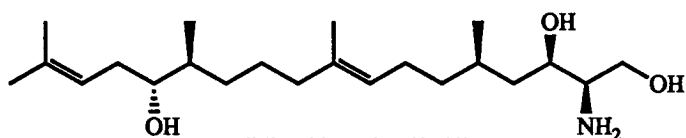




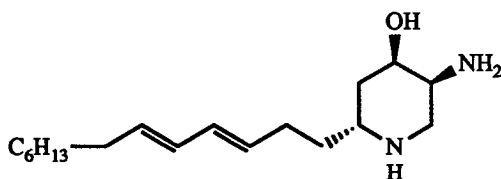
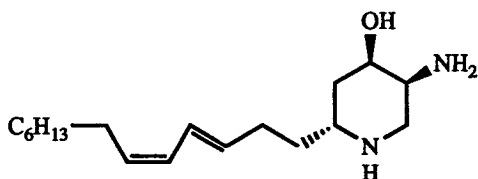


(1242)

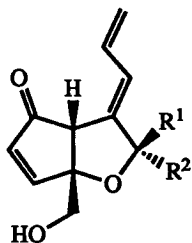
(*Phallusia mamillata* and *Ciona intestinalis*)



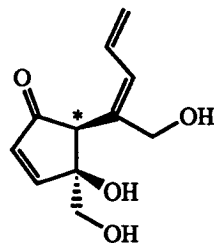
aplidiasphingosine (1243)  
(*Aplidium* sp.)



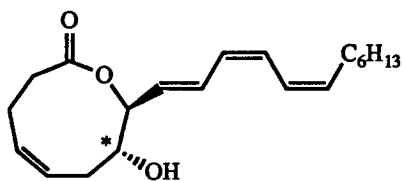
pseudodistomins A (1244, left) and B (1245, right)  
(*Pseudodistoma kanoko*)



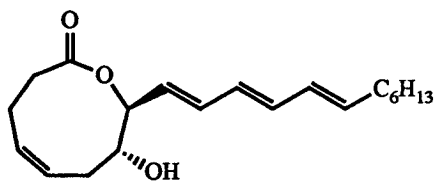
didemnenone A (1246) :  $R^1 = H, R^2 = OH$   
B (1247) :  $R^1 = OH, R^2 = H$   
(*Trididemnum cyanophorum*)



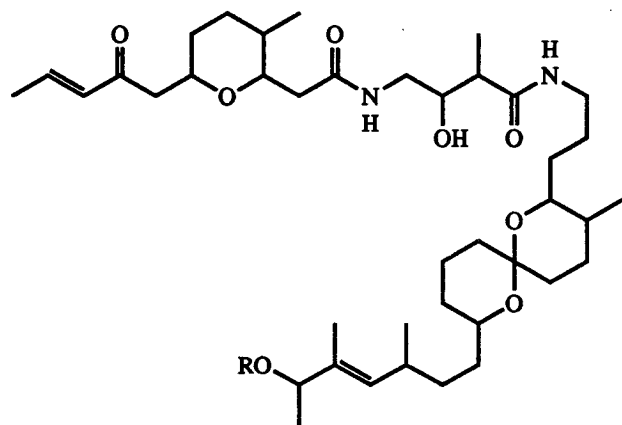
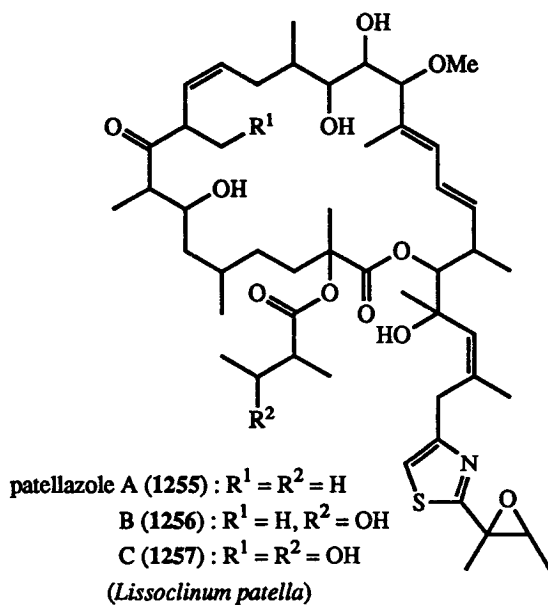
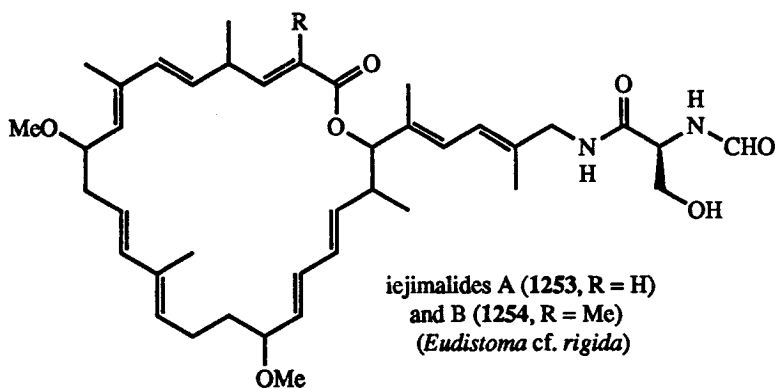
didemnenones C (1248)  
and D (1249, epimer)  
(*Didemnum voeltzkowi*)

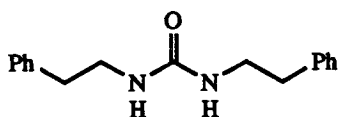


ascidiatrienolides A (1250) and B (1251, epimer)  
(*Didemnum candidum*)

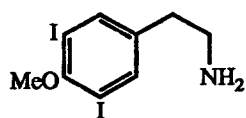


ascidiatrienolide C (1252)  
(*D. candidum*)

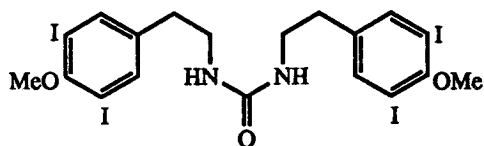




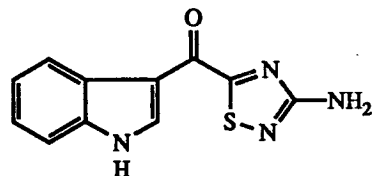
N,N'-di(phenylethyl)urea (1260)  
(*Didemnum ternatum*)



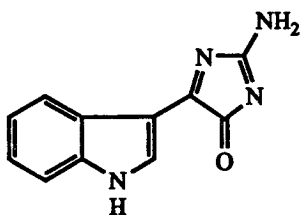
(1261)  
(*Didemnum* sp.)



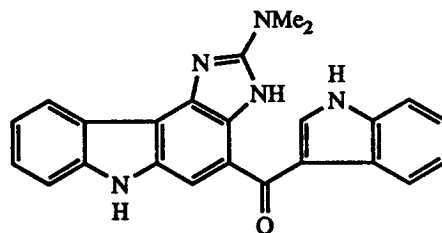
(1262)  
(*Didemnum* sp.)



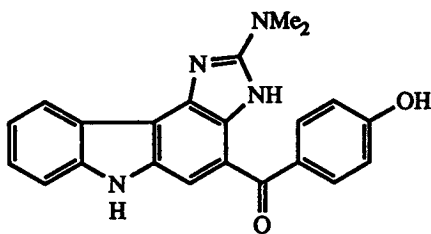
dendrodoine (1263)  
(*Dendrodoa grossularia*)



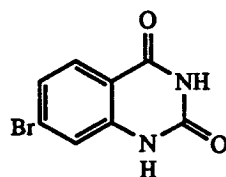
(1264)  
(*D. grossularia*)



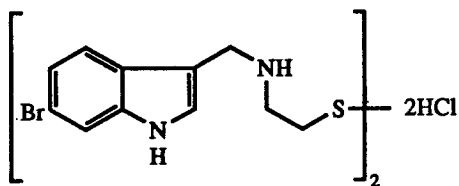
grossularine-1 (1265)  
(*D. grossularia*)



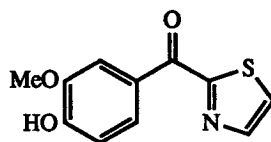
grossularine-2 (1266)  
(*D. grossularia*)



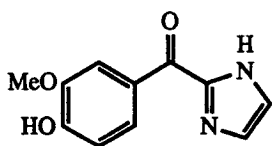
(1267)  
(*Pyura sacciformis*)



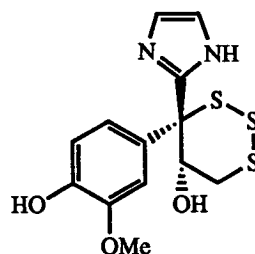
citorellamine (1268)  
(*Polycitorella mariae*)



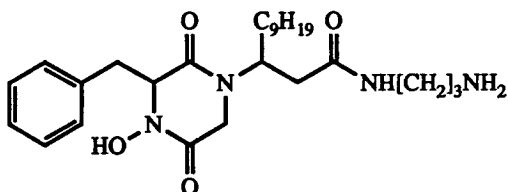
(1269) - (1270)  
(*Aplidium pliciferum*)



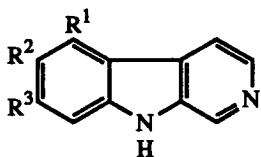
(1271)  
(*Aplidium pliciferum*)



(1272)  
(*Aplidium* sp.)



etzionin (1273)  
(unidentified tunicate)



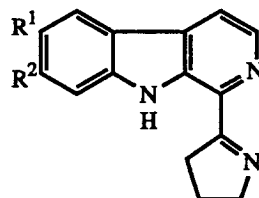
eudistomin D (1274) :  $R^1 = \text{Br}$ ,  $R^2 = \text{OH}$ ,  $R^3 = \text{H}$

J (1275) :  $R^1 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{OH}$ ,  $R^3 = \text{Br}$

N (1276) :  $R^1 = R^3 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{Br}$

O (1277) :  $R^1 = R^2 = \text{H}$ ,  $R^3 = \text{Br}$

7-bromo D (1292) :  $R^1 = R^3 = \text{Br}$ ,  $R^2 = \text{OH}$



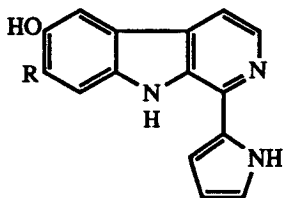
eudistomin G (1278) :  $R^1 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{Br}$

H (1279) :  $R^1 = \text{Br}$ ,  $R^2 = \text{H}$

I (1280) :  $R^1 = R^2 = \text{H}$

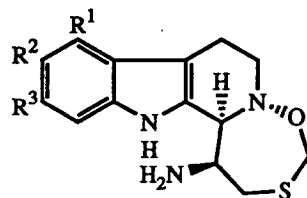
P (1281) :  $R^1 = \text{OH}$ ,  $R^2 = \text{Br}$

Q (1282) :  $R^1 = \text{OH}$ ,  $R^2 = \text{H}$



eudistomin A (1283) :  $R = \text{Br}$

M (1284) :  $R = \text{H}$



eudistomin C (1285) :  $R^1 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{OH}$ ,  $R^3 = \text{Br}$

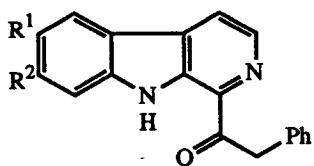
E (1286) :  $R^1 = \text{Br}$ ,  $R^2 = \text{OH}$ ,  $R^3 = \text{H}$

K (1287) :  $R^1 = R^2 = \text{H}$ ,  $R^3 = \text{Br}$

L (1288) :  $R^1 = R^3 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{Br}$

debromo-K (1294) :  $R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$

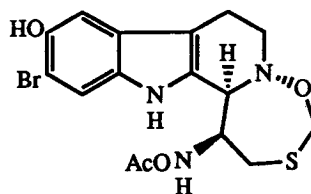
eudistomins from *Eudistoma* spp. and *Ritterella sigillinoides*.



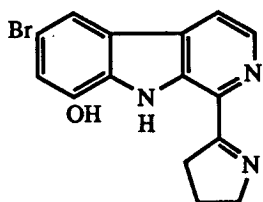
eudistomin R (1289) :  $R^1 = H, R^2 = Br$

S (1290) :  $R^1 = Br, R^2 = H$

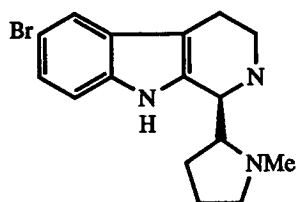
T (1291) :  $R^1 = R^2 = H$



eudistomin F (1293)

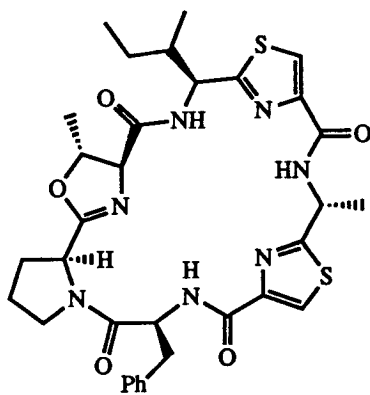


eudistomidine A (1295)

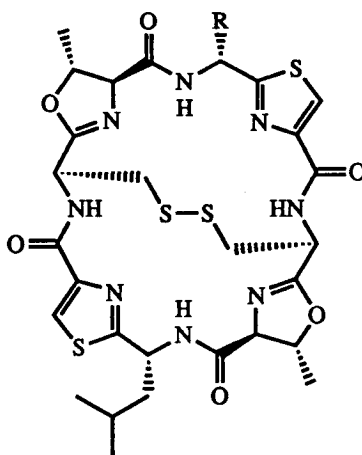


woodinine (1296)

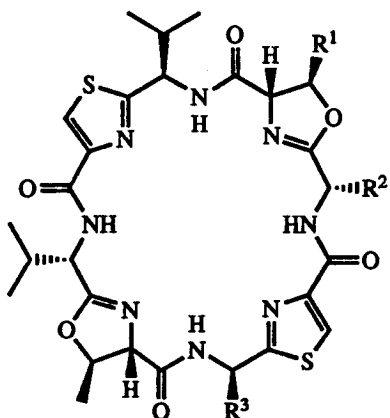
eudistomins from *Eudistoma* spp. and *Ritterella sigillinoides*.



ulicyclamide (1297)  
(*Lissoclinum patella*)



ulithiacyclamide (1298) :  $R = CH_2CH(CH_3)_2$   
ulithiacyclamide B (1299) :  $R = CH_2Ph$   
(*L. patella*)



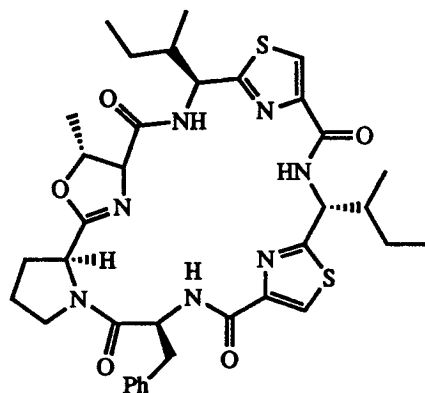
ascidiacyclamide (1300) :  $R^1 = \text{Me}$ ,  $R^2 = \text{Bu}^t$ ,  $R^3 = \text{Pr}^i$   
(unidentified tunicate)

patellamide A (1301) :  $R^1 = \text{Me}$ ,  $R^2 = \text{Bu}^t$ ,  $R^3 = \text{Pr}^i$

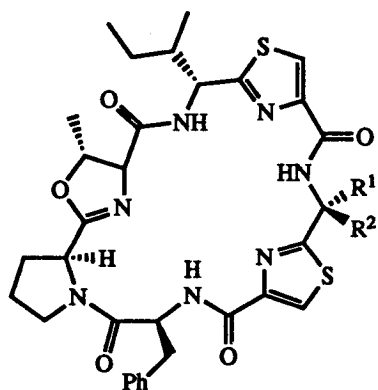
B (1302) :  $R^1 = \text{Me}$ ,  $R^2 = \text{Bu}^t$ ,  $R^3 = \text{CH}_2\text{Ph}$

C (1303) :  $R^1 = \text{Me}$ ,  $R^2 = \text{Pr}^i$ ,  $R^3 = \text{CH}_2\text{Ph}$

(*Lissoclinum patella*)



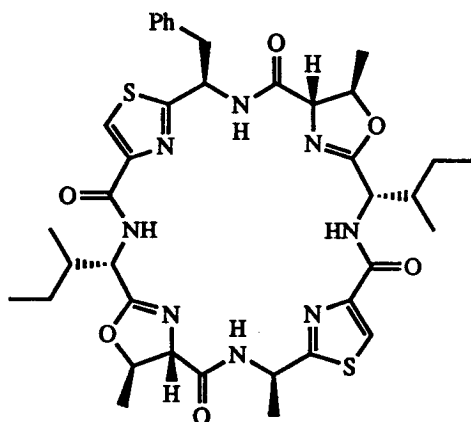
(1304)  
(*L. patella*)



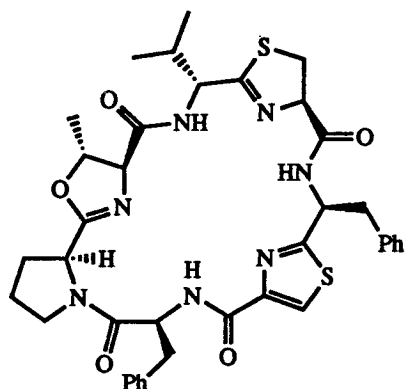
(1305) :  $R^1 = \text{Me}$ ,  $R^2 = \text{H}$

(1306) :  $R^1 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{Me}$

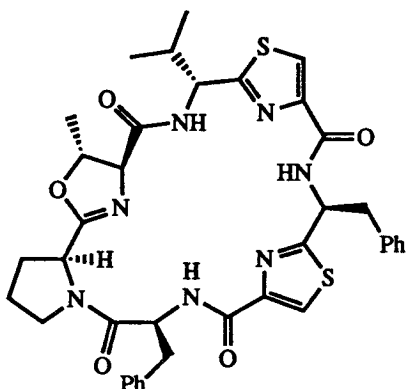
(*L. patella*)



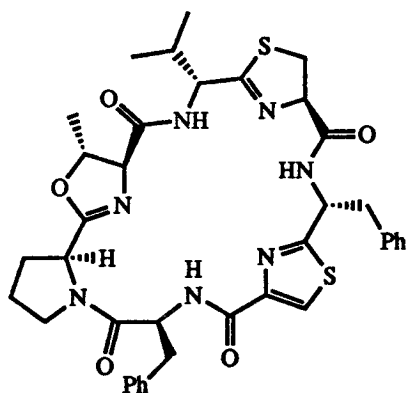
patellamide D (1307)  
(*L. patella*)



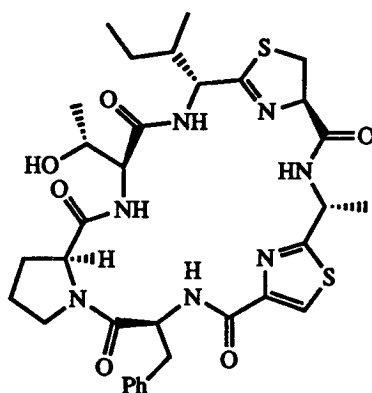
lissoclinamide 4 (1308)  
(*L. patella*)



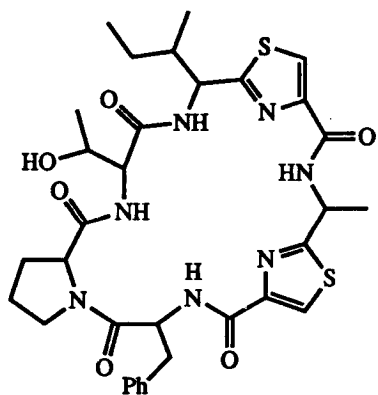
lissoclinamide 5 (1309)  
(*L. patella*)



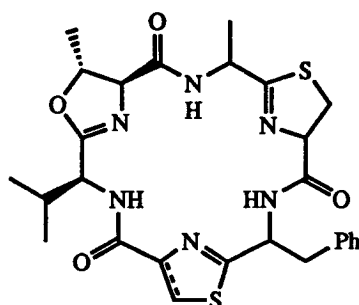
**lissoclinamide 6 (1310)**  
(*Lissoclinum patella*)



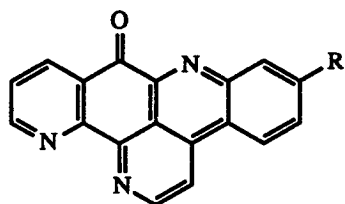
**prelissoclinamide-2 (1311)**  
(*L. patella*)



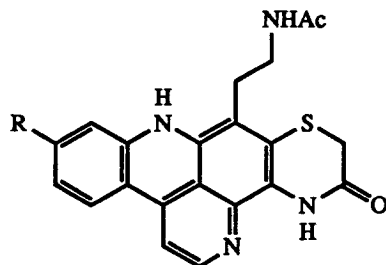
**preulicyclamide (1312)**  
(*L. patella*)



**bistratamides A (1313, dihydro)**  
**and B (1314) (*L. bistratum*)**

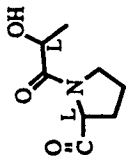


**2-bromoleptoclinidinone (1320, R = Br)**  
(*Leptoclinides* sp.)  
**and ascididemnin (1321, R = H)**  
(*Didemnum* sp.)

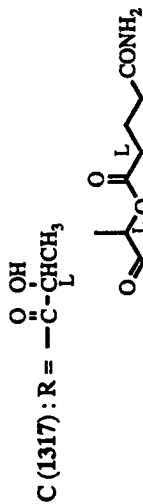


**shermilamines A (1322, R = Br)**  
**and B (1323, R = H) (*Trididemnum* sp.)**

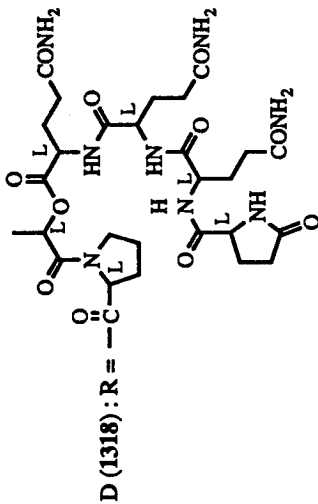
didemnin A (1315) : R = H



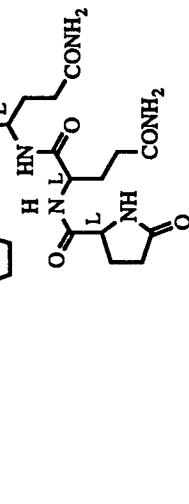
B (1316) : R =  $-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}(\text{L})-\text{CH}_3$



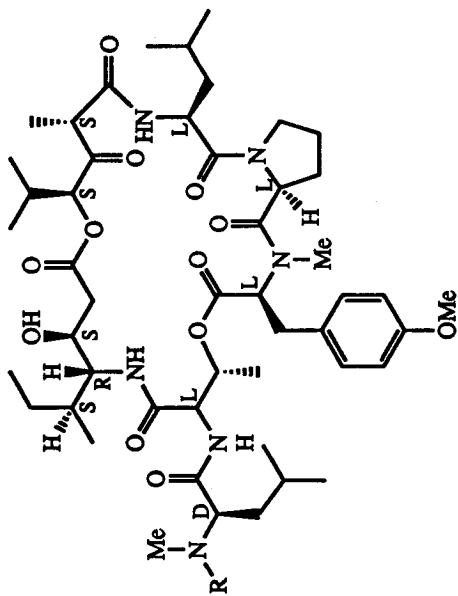
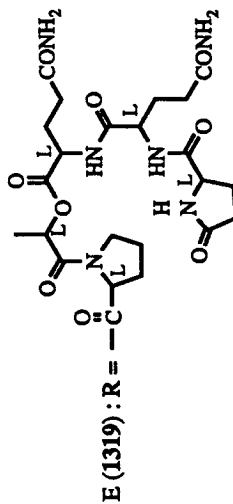
C (1317) : R =  $-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}(\text{L})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$



D (1318) : R =  $-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}(\text{L})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CONH}_2$

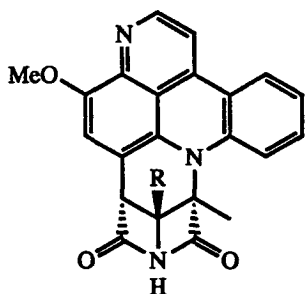


E (1319) : R =  $-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}(\text{L})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CONH}_2$

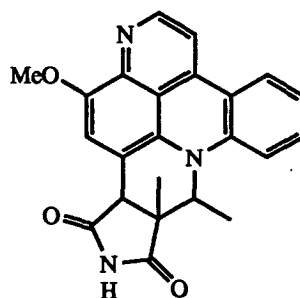


didemnins A - C (1315 - 1317) (*Trididemnum* spp.) and D - E  
(1318 - 1319) (*Trididemnum solidum*)

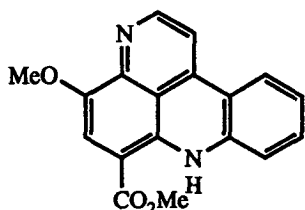




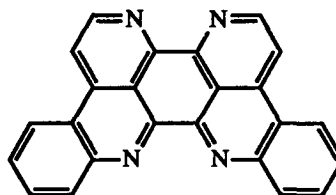
segolines A (1324, R = H) and B (1325,  
R = Me) (*Eudistoma* sp.)



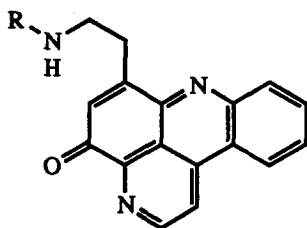
isosegoline A (1326)  
(*Eudistoma* sp.)



norsegoline (1327)  
(*Eudistoma* sp.)



eilatin (1328)  
(*Eudistoma* sp.)

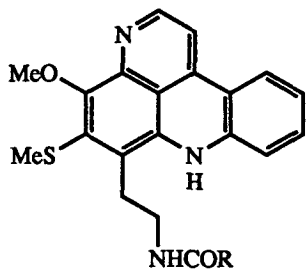


cystodytin A (1329) : R =

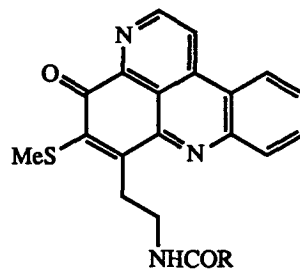
B (1330) : R =

C (1331) : R =

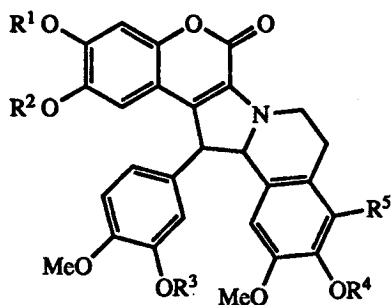
(*Cystodytes dellechiaiei*)



varamines A (1332, R = Et) and B (1333,  
R = Me) (*Lissoclinum vareau*)



diplamine (1334)  
(*Diplosoma* sp.)

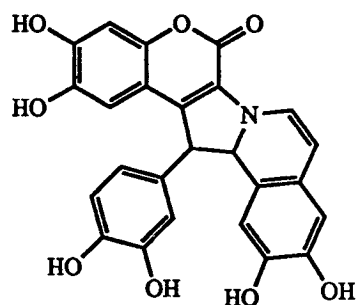


lamellarin E (1335) :  $R^1 = R^3 = H, R^2 = R^4 = Me, R^5 = OH$

F (1336) :  $R^1 = H, R^2 = R^3 = R^4 = Me, R^5 = OH$

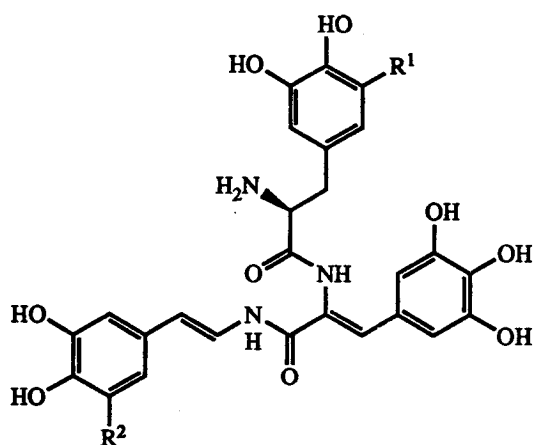
G (1337) :  $R^1 = Me, R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = H$

(*Didemnum characum*)



lamellarin H (1338)

(*D. characum*)

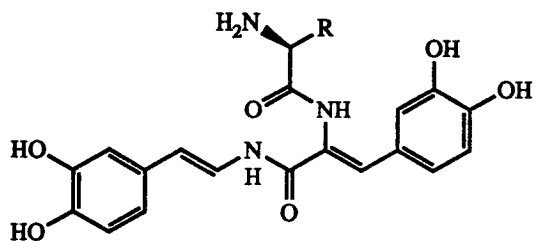


tunichrome An-1 (=B-1, 1339) :  $R^1 = R^2 = OH$

An-2 (1340) :  $R^1 = H, R^2 = OH$

An-3 (1341) :  $R^1 = R^2 = H$

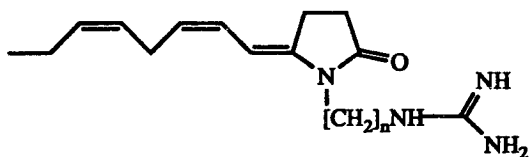
(*Ascidia nigra* and *Molgula manhattensis*)



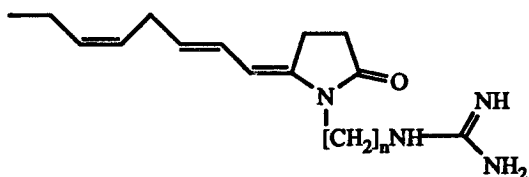
tunichrome Mm-1 (1342) :  $R = H$

Mm-2 (1343) :  $R = Bu^i$

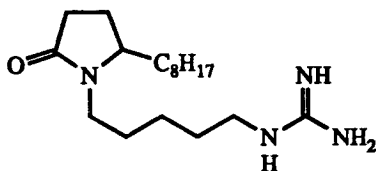
(*A. nigra* and *M. manhattensis*)



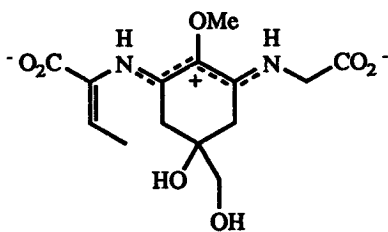
polyandrocarpines A (1344,  $n = 5$ ) and C (1346,  $n = 4$ )  
(*Polyandrocarpa* sp.)



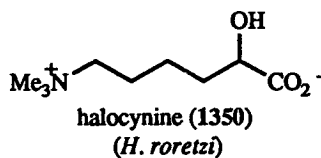
polyandrocarpines B (1345,  $n = 5$ ) and D (1347,  $n = 4$ )  
(*Polyandrocarpa* sp.)



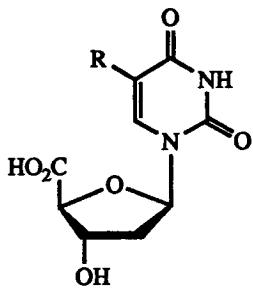
hexahydropolyandrocarpidine (1348)  
(*Polyandrocarpa* sp.)



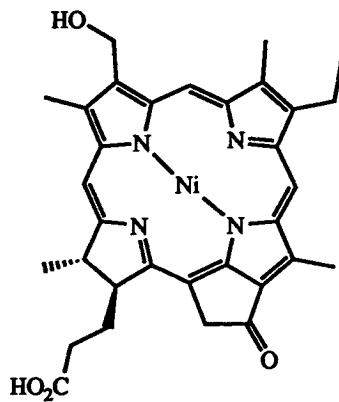
(1349)  
(*Halocynthia roretzi*)



halocynine (1350)  
(*H. roretzi*)



(1351,  $R = \text{Me}$ ) and (1352,  $R = \text{H}$ )  
(*Aplidium fuscum*)



tunichlorin (1353)  
(*Trididemnum solidum*)

## 제 8 장. 극피동물의 대사물질

### 8.1. 연구의 배경

극피동물(echinoderms, phylum Echinodermata)은 현재 지구상에 약 7000 여종이 서식하고 있다. 극피동물에 속하는 주요 생물군으로는 불가사리류(starfish, subphylum Asterozoa, subclass Asteroidea), 거미불가사리류(brittle stars, subphylum Asterozoa, subclass Ophiuroidea), 성게류(sea urchins, subphylum Echinozoa, class Echinodea), 해삼류(sea cucumbers, subphylum Echinozoa, class Holothuroidea), 해백합류(sea lilies, subphylum Crinozoa)등이 있다.

극피동물에 대한 천연물 화학적 연구는 비교적 활발하여 알려진 대사물질의 수도 150에 이른다. 이는 해양 천연물중 약 5%에 해당하는 것으로서 극피동물의 천연물은 추출빈도에 있어서 갈조, 홍조등의 대형 해조류와 해면, 강장동물등의 저서 군체동물에 다음가는 위치를 차지하고 있다. 또한 생리활성물질의 추출빈도도 상당히 높은 것으로 알려져 있다. 그러나 해양 천연물 화학에 있어서 극피동물은 특이한 존재로 인식되고 있다. 그것은, 극피동물의 천연물은 거의 대부분이 수용성 saponins이어서 이들을 추출, 분리, 정제하는 과정이 다른 해양 천연물과 상당히 다르며 구조결정 또한 다른 천연물에서는 예가 드문, saponins의 oligosaccharides부분의 분석에 많은 노력이 요구되고 있다. 그리하여, 극피동물의 천연물은 전세계에서 단지 수 개의 전문 연구진에서만 집중적으로 연구되는, 해양 천연물에 있어서 반독립적인 위치를 차지하고 있다.

그러나, 최근 강력한 항암제이고 화학 생태학적 측면에서도 중요성이 매우 큰 isoquinoline계 천연물인 imbricatine이 불가사리 *Dermasterias imbricata*에서 발견되었다. 이는, 비록 모든 극피동물에 해당되는 것은 아닐지라도, 극피동물로부터 비 saponin계 생리활성 신물질이 추출될 가능성이 있다는 것을 의미하여 오랜 기간 해양 천연물 연구의 본류로부터 도외시 되어온 극피동물의 중요성을 재인식시키는 계기가

되었다.

## 8.2. 생물학적 특징과 분류

극피동물(Phylum Echinodermata)은 모두 해저에 살며 민물에는 살지 않는다. 바다나리류(Crinozoa)에는 자루(stalk)를 가지고 고착생활을 하는 것도 있지만, 그 외 다른 것들은 바위 혹은 모래속에서 이동하거나 부유성으로 헤엄치는 것도 있다. 우리나라에서는 바다나리강(Crinoidea) 2종, 불가사리강(Stelleroidea) 25종, 성게강(Echinoidea) 27종, 해삼강(Holothuroidea) 12종으로 모두 107종이 밝혀져 있다.

극피동물은 후구동물(Deuterostomia)이고 진체강동물(Eucoelomata)에 속하며 척추동물과도 유사성을 나타내는 특수한 무척추동물이다. 극피동물은 체제상으로 자포동물(Cnidaria)에도 닮아 있으며 해삼류와 불가사리류의 유생은 반색동물(Hemichordata)의 유생과도 유사성을 가지고 있기 때문에 반색동물과도 계통적으로 가깝다고 본다. 수관계(water-vascular system), 석회질의 내골격, 혈관계(haemal system), 좌우대칭의 유생으로부터 방사대칭으로의 변태는 극피동물을 뚜렷한 문으로 결정짓는 특징이 되고 있다. 극피동물의 특징을 요약하면 다음과 같다.

1. 몸은 방사대칭이며 장체강(enterocoel) 동물이다. 보대와 간보대 부위가 교대로 나 있다.
2. 머리와 뇌가 없다.
3. 신경계는 환상신경과 오방사신경이 있다. 몸에는 분류군의 발달 정도에 따라 약간 다른 2-3 개의 신경망이 있다.
4. 피하에는 석회성소골편의 내골격이 있고 골판위에도 가시 또는 석회성골편이 있으며 대부분 섬모로 덮여 있고 차극도 있다.
5. 체강기원인 독특한 수관계를 가지며 여기에 관족이 나 있다.
6. 운동은 보대구에 나 있는 관족과 가시에 의하고 완의 운동에도 의한다.

7. 소화계는 아래쪽에 있고 나선형이며 거미불가사리(Ophiuroidea)에서는 항문이 없다.
8. 혈관계는 퇴화해 있다.
9. 호흡은 피새에 의하고 또 관족, 호흡수(해삼류)와 bursae(거미불가사리류)에 의해서 한다.
10. 배설기관은 없고 대부분이 암수 짝 몸이다.
11. 재생력이 강하다.

극피동물문(Echinodermata)은 바다나리아문(Crinozoa), 불가사리아(Asterozoa), 성게아문(Echinozoa)으로 나뉘고 다시 이들은 각각 바다나리강(Crinoidea), 불가사리강(Stelleroidea) 및 섬게강(Echinoidea)과 해삼강(Holothuroidea)으로 나뉜다. 천연물 화학적인 연구는 불가사리(Stelleroidea강, Asteroidea 아강)와 해삼류(Holothuroidea 강)에 집중적으로 이루어 졌으며 연구가 이루어진 종들은 다음과 같다.

Subphylum	Class	Subclass	Order	Family	Genus
Crinoidea	Crinoidea	Articulata	Comathurida	Comasteridae	<i>Comantheria</i>
Asterozoa	Stelleroidea	Asteroidea	Platyasterida	Luidiidae	<i>Luidia</i>
			Paxillosida	Astropectinidae	<i>Astropecten</i>
			Valvatida	Archasteridae	<i>Archaster</i>
				Ophidiasteridae	<i>Ophidiaster</i>
					<i>Linckia</i>
				Oreasteridae	<i>Culcita</i>
					<i>Halityle</i>
					<i>Oreaster</i>
					<i>Choriaster</i>
			Spinulosida	Acanthasteridae	<i>Acanthaster</i>
				Echinasteridae	<i>Echinaster</i>
				Mithrodiidae	<i>Thromidia</i>
				Asterinidae	<i>Asterina</i>
					<i>Patiria</i>
				Solasteridae	<i>Crossaster</i>
				Poraniidae	<i>Porania</i>
			Forcipulata	Asteriidae	<i>Asterias</i>

					<i>Coscinasterias</i>
					<i>Narthasterias</i>
					<i>Evasterias</i>
					<i>Pisaster</i>
					<i>Pycnopodia</i>
		Ophiuroidea	Ophiurida	Ophiocomidae	<i>Ophiocoma</i>
					<i>Ophiarachna</i>
				Ophiodermatidae	<i>Ophioderma</i>
Echinozoa	Echinoidea	Euechinoidea	Temno- pleuroidea	Echinidae	<i>Paracentrotus</i>
				Stronglyo- centrotidae	<i>Strongylo- centrotus</i>
	Holothuroidea	Dendro- chirotacea	Dendro- chirotida	Cucumariidae	<i>Cucumaria</i>
		Aspido- chirotacea	Aspido- chirotida	Psolidae	<i>Psolus</i>
				Holothuriidae	<i>Actinopyga</i>
					<i>Holothuria</i>
				Stichopodidae	<i>Asticopus</i>
					<i>Stichopus</i>
				Synallactidae	<i>Bohadschia</i>
		Apodacea	Molpadiida	Caudinidae	<i>Paracaudina</i>

Table 8-1. Chemically investigated genera in echinoderms and their taxonomical classifications.

형태학적인 분류에 문제점이 있거나 분류체계의 타당성에 대한 확인이 요구될 때 화학분류학적 접근이 이의 해결을 위한 효과적인 방법중의 하나임은 주지의 사실이다. 이 방법은 해양동물중 해면과 강장동물등 저서 군체생물의 분류에 큰 도움을 주었으며 이는 본 연구의 해당 동물에 관한 장에서 언급되었다. 최근 극피동물에 있어서도 골편 (spicule)의 모양에 의존하여 온 전통적인 분류체계의 문제점을 해결하고 동일 분류군 내의 각 속의 분류학적 친소성과 진화의 정도를 검토하기 위하여 saponins의 구조 해석에 의한 화학 분류학적 방법이 시도되어 상당한 성과를 얻었다. 즉, Holothuroidea강의 Aspidochirota목에 속하는 해삼류에서 추출된 saponins의 결가지에 존재하는 작용기의 종류와 위치 및 oligosaccharides의 종류와 수로부터 이 목에 속하는 두 과 즉 Holothuriidae와 Stichopodidae간의 상관관계를 정립하고, 수 개의 속을 재배치 하였다.

화학적 분류방법의 적용에 있어서 어려운 점중의 하나는 여러 생물의 대사물질을 서로 비교할 수 있는 객관적 기준의 정립이다. 극피동물은 거의 대부분의 천연물이 동일한 골격을 가진 saponins이어서 이러한 비교기준을 세우기가 매우 용이하므로 화학적 방법에 의한 극피동물 분류체계의 재정비 작업은 우수한 결과를 낼 가능성이 매우 크다.

### 8.3. 극피동물의 대사물질

Echinoderms에 대한 천연물 화학적 연구는 불가사리(subclass Asteroidea)와 해삼(subclass Holothuroidea)에 대하여 가장 활발하며 거미불가사리(subclass Ophiuroidea), 성게(class Echinodea), 해백합(subphylum Crinozoa)등도 연구가 진행되어 온 주요 생물군이다. Echinoderms로부터 분리된 대사물질의 거의 대부분을 이루는 것은 starfish, sea cucumbers, brittle starfish등으로부터 분리된 saponins이거나 saponins의 aglycone에 해당하는 polyhydroxylated steroids(sapogenins)이다. 이들의 saponins는 다른 생물에서 흔히 발견되는  $\Delta^5$  sterols 골격 대신에  $\Delta^7$  sterols 골격을 가지고 있으며 sulphate기를 갖고 있는 예가 많다. 이들의 대부분은 gram-(+)-bacteria를 억제하거나 암에 대해서는 강력한 효과를 보이나 바이러스에는 약한 생리활성도를 보이며 gram-(-)-bacteria에는 전혀 효과를 보이지 못한다.

비saponins계 물질은 그 수가 적으며(20 미만) 각 분류군으로부터 고루 분리되고 있다. 특이한 것은 crinoids로서 이들로부터 분리된 물질은 모두 polyketides계의 pigments이며 echinoderms에서 흔히 발견되는 saponins는 전혀 추출되지 않았다. 이 사실은 crinoids(subphylum Crinozoa)가 다른 subphyla에 속하는 극피동물과 매우 다른 효소체계를 갖고 있으며 이들을 대단히 높은 분류체계에서 분리시킨 형태학적 분류의 타당성을 뒷받침하는 증거로 인식되고 있다.

Starfish의 saponins 즉 asterosaponins는 일반적으로 sugars의 결합방법과 작용기의 위치에 따라 세 개의 부류 즉 sulphated steroidal glycosides, steroidal cyclic



glycosides 및 24-O-glycosidated steroids로 나뉜다. 이러한 구분은 80년대 중반에 세워진 것으로 최근 sugars의 결합위치가 다른 saponins이 계속적으로 추출되어 분류가 상당히 모호해 졌다. 여기서는 새로이 추출된 saponins들은 임의대로 세 부류중 가장 관련이 깊다고 생각되는 그룹에 포함시켰다.

Sulphated steroidal glycosides는 전형적인 C<sub>27</sub> steroids의 골격의 C-3에 sulphate기가 그리고 C-6에 glycosides가 결합된 형태의 saponins이다. 최근에는 이들 이외에도 C-15 sulphate와 side chain glycosides를 가진 saponins 또한 추출되고 있다. 인도 태평양 지역에서 발견되는 *Acanthaster planci*로부터 sulphated steroidal glycoside인 thornasteroside A(1354)가 분리되었으며 이 물질의 구조는 retro-aldol 반응에 의하여 형성된 더 안정한 17-acetyl 유도체의 분광 데이터를 분석함으로써 결정되었다. *A. planci*의 부대사물질인 acanthaglycoside A(1355)가 thornasteroside A와 다른 구조적 차이점은 steroid의 결사슬이 다르고 galactose가 quinovose로 치환되었다는 것이다. Thornasteroside B<sub>2</sub>(1356)는 *Asterias amurensis*의 난소로부터 분리된 saponin으로서 thornasteroside A와 거의 동일한 구조를 갖는다. 유일한 차이점은 마지막 fucose 단위가 quinovose로 바뀌었다는 것이다.

*Marthasterias glacialis*로부터 sulphated asterosaponins인 marthasterosides A<sub>1</sub>(1357)와 A<sub>2</sub>(1358)가 분리되었다. Marthasterosides A<sub>1</sub>와 A<sub>2</sub>의 구조는 단지 sugar 잔기 하나에서만 차이가 난다. Marthasterosides A<sub>1</sub>은 *A. latespinosus*로부터 얻어진 asterosaponin과 동일한 물질이다. *Luidia maculata*로부터 thornasteroside A(1354) 및 marthasteroside A<sub>2</sub>(1358)와 함께 새로운 saponin maculatoside(1359)가 분리되었다. Maculatoside의 구조는 marthasterosides A<sub>2</sub>와 비교할 때 말단 fucose 단위 하나가 부족하다.

태평양의 sea star *Asterias amurensis*는 4개의 새로운 saponins 즉 asterosides A(1360), B(1361), C(1362) 및 D(1363)를 포함하고 있다. 일본에서 채집한 sea star *Asterina pectinifera*에서 asterosides와 유사한 구조를 가진 새로운 saponins인 pectinosides A-D[(1364)-(1367)]가 분리되었다. 일곱 개의 sugar units를 가진

pectinoside C를 제외한 나머지 물질들은 모두 여섯 개의 sugar units로 구성된다.

지중해에서 발견되는 starfish *Echinaster sepositus*로부터 새로운 steroidal glycoside sulphates인 echinasterosides A(1368)와 B(1369)가 추출되었다. 또한 *Hacelia attenuata*로부터 attenuatosides S-I(1370) — S-III(1372)로 명명된 세 개의 유사한 saponins가 분리되었다. C-15 sulphate를 가지고 있다는 점 이외에 echinasterosides와 attenuatosides의 구조상 특이점은 C-24에 methyl 혹은 ethyl기를 가진다는 점이다. *Asterias forbesi*로부터 disulphated sterol glycoside인 forbeside E(1373)가 추출되었다. 이 물질의 aglycone은 degenerated C<sub>21</sub> steroid 골격으로 이루어져 있다.

Asterosaponins의 두 번째 부류는 sulphate기를 가지지 않는 steroidal cyclic glycosides이다. 이들은 steroidal aglycone의 C-3와 C-6 사이에 세 개의 sugars가 고리화를 이룬 물질들이다. Saponins는 echinoderms 이외에도 여러 해양생물로부터 추출되나 이러한 cyclic glycoside는 echinoderms의 일부 속에서만 발견되는 특이한 물질들이다. *Echinaster sepositus*로부터 saponins의 주구성성분인 sepositoside A(1374)와 미량성분들인 sepositosides B(1375), C(1376), D(1377)가 분리되었다. 미량성분들[(1375)-(1377)]의 구조는 (1374)과 겹사슬에서만 차이가 난다. *Echinoaster luzonicus*에서 분리된 luzonicosides A-D[(1378)-(1381)]는 그 분자에 존재하는 탄수화물의 구성성분에서 sepositosides와 다르다.

Asterosaponins의 마지막 부류는 24-O-glycosidated steroids이다. Nodososide (1382)는 *Protoreaster nodosus*에서 처음으로 분리되었고 나중에 *Acanthaster planci*와 *Linckia laevigata*에서도 얻어 졌다. 이 물질은 C-24에 두 개의 sugar 단위가 부착된 polyhydroxylated sterol로서 그 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. 유사한 saponin들이 *Hacelia attenuata*로부터 분리되었다. Attenuatoside A-I(1383)는 sterol 핵에 존재하는 hydroxy기의 형태가 nodososide(1382)와 다르다. Attenuatosides B-II(1385)와 C(1386)가 C-24에 단지 하나의 sugar 잔기를 가진 반면에 attenuatoside B-I(1384)는 4 $\beta$ -hydroxy기를 추가로 보유하고 있다. *Patiria pectinifera*로부터 얻어

진 asterosaponin P<sub>1</sub>(1387)은 attenuatosides와 구조적으로 관련이 있는 sulphated saponin이다.

스웨덴에서 채집한 starfish *Crossaster papposus*로부터 추출된 crossasteroside A(1388)는 steroid 결사슬 탄소 즉 C-24에 2개의  $\beta$ -xylopyranosyl 고리를 가지고 있는 disaccharide이다. *C. papposus*의 다른 시료로부터 새로운 steroidal glycosides인 crossasterosides P<sub>1</sub>(1389)과 P<sub>2</sub>(1390)가 분리되었다. 유사한 물질인 echinasterosides B<sub>1</sub>(1391)과 B<sub>2</sub>(1392)가 *Echinaster sepositus*로부터 추출되었다. Starfish *Astropecten indicus*로부터 indicoside A(1393)라 불리는 5-O-methyl- $\beta$ -D-galactofuranoside가 분리되었으며 이 물질의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. 이 물질의 aglycone은 C<sub>25</sub> steroid로 이루어져 있다. Granulatosides A(1394)와 B(1395)는 탄수화물 부분이 steroid의 C-3와 C-24에 부착되어 있는 glycosides이며 *Patiria pectinifera*로부터 추출되었다. Starfish *Sphaerodiscus placenta*는 glycoside인 plantoside A(1396)를 포함하고 있다.

Holothurians로부터 얻어 지는 saponins는 asterosaponins의 steroids 골격과는 달리 triterpenoids 골격에 기초하고 있다. *Holothuria*와 *Actinopyga*속의 많은 종에서 얻어지는 holothurins A(1397)와 B(1398)의 구조는 이 물질들이 발견된 이후 20년 이상 이 지난 1978년에서야 밝혀 졌다. Holothurians에서 얻어지는 모든 saponins와 마찬가지로 sugar 잔기는 triterpenoid의 C-3 위치에 부착되어 있다. Holothurin A는 4개의 sugar 잔기를 가지고 있으며 holothurin B(1398)는 (1397)의 구조에서 마지막 2개의 sugar 잔기가 제거된 형태이다. *Actinopyga echinites*로부터 holothurins와 약간 구조가 다른 triterpenoid 골격을 가진 항진균성 saponins echinosides A(1399)와 B(1400)가 분리되었다. 이 물질들의 상호간의 구조적 관계는 holothurins와 같은 관계를 가지며 이후에 이들의 구조결정에 대한 상세한 내용이 발표되었다.

Cucumarioside G<sub>1</sub>(1401)은 태평양에서 발견된 holothurian *Cucumaria fraudatrix*로부터 분리된 새로운 saponin이다. 이 물질의 구조적 특징은 이중결합(C-7)의 위치와 triterpenoid 부분에 16 $\beta$ -acetoxy기가 존재한다는 점이다. Zanzibar에

서 채집한 *Cladolabes*속으로부터 *cladolosides* A(1402)와 B(1403)가 분리되었다. *Psolus fabricii*로부터 주대사물질들인 *psoluthurin* A(1404)와 *psolusoside* A(1405)가 분리되었다. 이 물질들의 분광 데이터는 대단히 유사하나 실제의 구조는 *sugars*의 *sulphate*기들의 위치가 매우 다르다.

극동지방에서 채집한 *Psolus*속으로부터 부대사물질로 *psolusoside* B(1406)가 분리되었다. *Stichopus japonicus*로부터 얻어진 *hexasaccharides holotoxins* A(1407)와 B(1408)의 구조는 여러 번의 수정을 거쳐 확정되었다. *S. japonicus*의 다른 시료에서 분리된 *holotoxins* A<sub>1</sub>(1409)와 B<sub>1</sub>(1410)의 구조는 *sugar* 사슬의 *glucose*가 *xylose*로 바뀌었다는 점에서 *holotoxins* A와 B의 구조와 차이가 난다.

과거에는 *steroidal glycosides*가 *holothurians*와 *sea stars*에서만 발견되고 *crinoids*, *ophiuroids* 및 *echinoids*에서는 존재하지 않는 것으로 생각했다. 하지만 최근 *ophiuroids*(*brittle stars*)로부터 여러 개의 *saponins*와 *sapogenins*가 추출되었다. *Ophiuroids*의 대사물질의 공통점은 모두 3 $\alpha$ -*sulphate*기를 갖고 있다는 점이며 이로써 3 $\beta$ -*sulphate*기를 갖고 있는 *asterosaponins*와 구분된다. *Ophioderma longicaudum*으로부터 *steroidal glycoside sulphates*인 *longicaudosides* A(1411)와 B(1412) 및 다섯 개의 *steroidal disulphates*가 추출되었다. *Longicaudosides* A(1411)와 B(1412)는 특이한 12  $\beta$ -O-*glycoside* 결합을 가지고 있다. *Disulphates*는 (20R)-5 $\beta$ -*cholestane*-3 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,11 $\beta$ ,12  $\beta$ ,21-pentaol(1413), (20R)-*cholest*-5-ene-3 $\alpha$ ,21-diol(1414), (20R)-5 $\alpha$ -*cholestane*-3  $\alpha$ ,21-diol(1415), (20R,22E)-*cholesta*-5,22-diene-3 $\alpha$ ,21-diol(1416) 및 (20R)-24-methyl-*cholesta*-5,24(28)-diene-3 $\alpha$ ,21-diol(1417)의 3,21-*disulphates*로 확인되었다.

태평양에 서식하는 *ophiuroids* *Ophiocoma dentata*, *Ophiarthrum elegans* 및 *Ophiarachna incrassata*로부터 주대사물질로 5 $\beta$ -*cholestane*-3 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,11 $\beta$ ,21-tetraol 3,21-*disulphate*(1418)가 분리되었다. *Brittle star* *Ophiolepis superba*는 6개의 새로운 *sterol disulphates*[(1419)-(1424)]를 포함하고 있다. 이 물질들의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었으며 *sulphate*기가 C-21에 존재한다는 것이 확인되었다.

*Echinoderms*로부터 추출된 *bisaponins*계 물질은 그 수가 적을 뿐 아니라 구조도

일관성이 없어 어떠한 경향을 파악할 수가 없다. Saponins를 전혀 생산하지 않는 echinoderms인 crinoids(sea lilies)로부터 polyketides에서 기원한 anthraquinone 유도체인 색소들이 분리되었다. 이들은 crinoids의 고유한 색깔을 나타내는 것 이외에 어류에 의한 포식을 억제하는 효과를 나타낸다. *Comantheria briareus*로부터 octaketide 계열에 속하는 새로운 색소(1425)가 분리되었다. 오스트레일리아에서 채집한 crinoid *Lamprometra palmata gyges*으로부터 이 종의 주된 색소인 bianthrone[(1426)-(1428)]가 추출되었다.

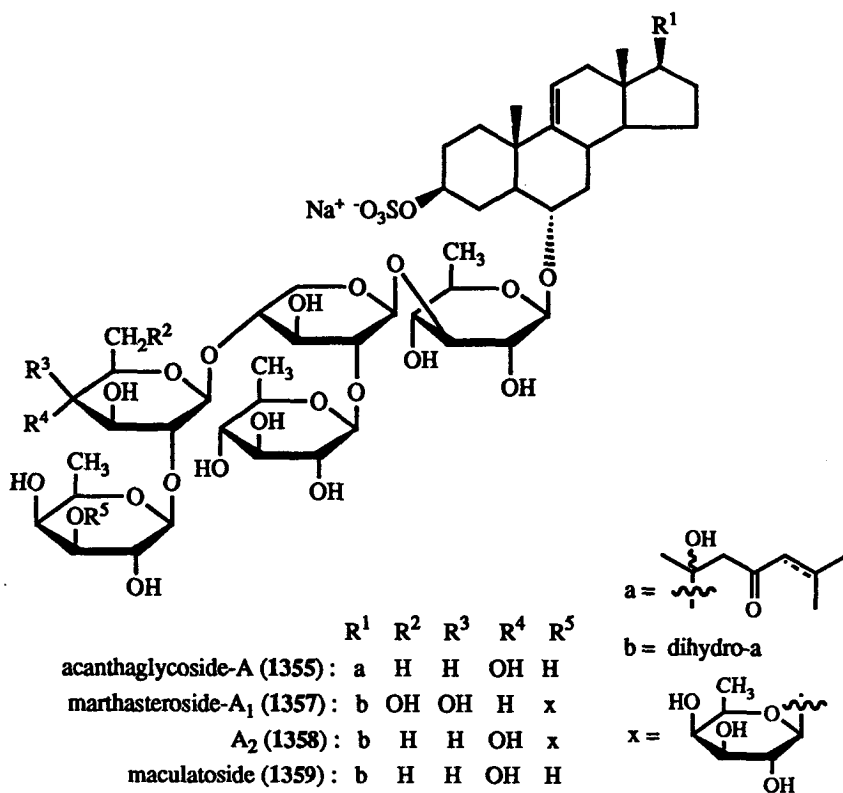
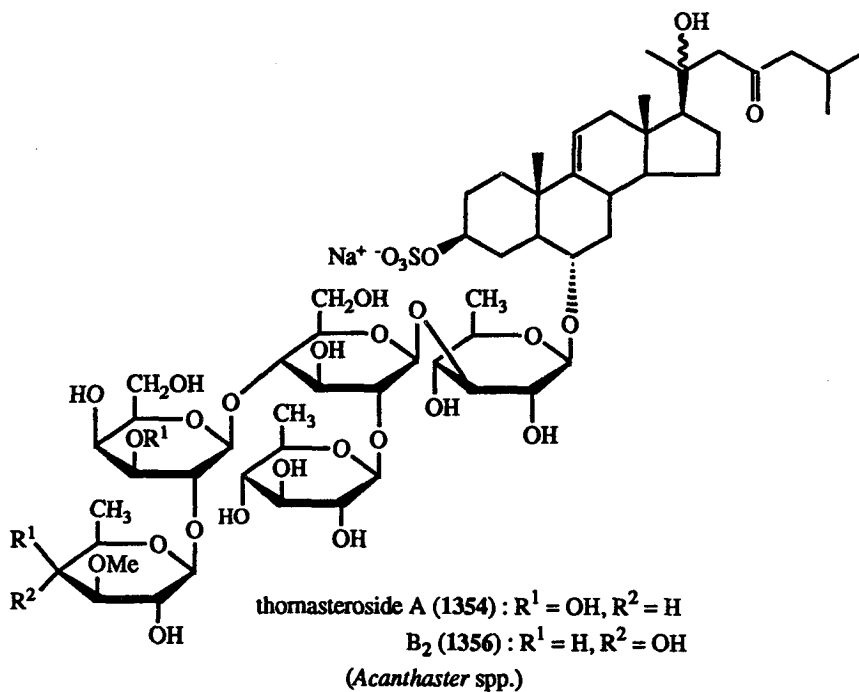
Star fish *Patiria miniata*로부터 eicosanoids인 8-(R)-HETE(1429)가 발견되었다. 이 물질이 starfish의 난모세포(oocyte)를 성숙시키는 역할을 한다는 사실이 밝혀져 많은 흥미를 유발시켰다. Sea star *Asterina pectinifera*로부터 알려진 물질들과 함께 새로운 mycosporine 유도체(1430)가 분리되었다. Starfish *Astropecten latespinosus*로부터 유명한 어류독인 tetrodotoxin(1431)이 얻어 졌다. 이 물질의 생산주체가 박테리아라는 사실은 너무나 잘 알려져 있다.

흥미롭게도 여러 echinoderms로부터 sulfide기가 결합된 histidine계 물질들이 계속적으로 발견되었다. Sea urchin *Paracentrotus lividus*의 수정란으로부터 (1432)이 대응하는 disulfide의 형태로 분리되었다. Bis(1-methyl-L-histidin-5-yl)-disulphide(1433)와 bis(Na, Na, 1-methyl-L-histidin-5-yl)-disulphide(1434)가 극피동물의 미수정란으로부터 추출되었다. Ovothiols A(1435), B(1436) 및 C(1437)는 각각 starfish *Evasterias troschelii*, scallop *Chlamys hastata* 및 sea urchin *Strongylocentrotus purpuratus*의 알로부터 분리되었다.

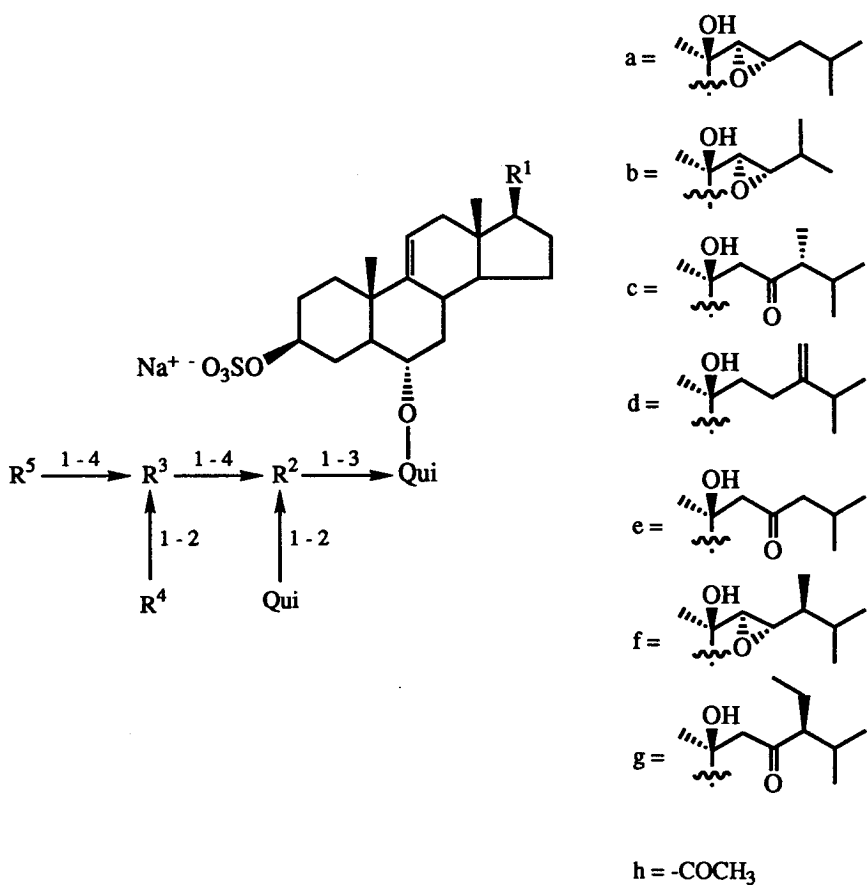
Echinoderms로부터 추출된 비saponin계 물질중 가장 유명한 것은 imbricatine(1438)이다. 구조의 특이함과 생리활성도 이외에도 생태학적으로 대단히 중요한 이 물질에 대한 연구과정과 결과의 검증은 화학생태학과 천연물 화학의 밀접한 관계를 단적으로 나타내었다. 많은 starfish들이 화학물질을 분비하여 평상시에 고착생활을 하는 무척추동물들을 도망가게 하는 것은 잘 알려져 있다. 일례로서 sea anemone *Stomphia coccinea*가 starfish *Dermasterias imbricata*와 접촉하게 되면 밑부분으로부터

터 기본원반(basal disc)이 방출되어 도망간다. 이 사실에 착안하여 Anderson 그룹은 *D. imbricata*를 연구하여 이런 현상을 일으키게 하는 물질이 benzyltetrahydroisoquinoline alkaloid인 imbricatine(1438)인 것을 확인하였다. Imbricatine의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. 이 물질은 생체내에서 항백혈병 효과를 보는 L-1210( $ED_{50} < 1 \mu\text{g cm}^{-3}$ )실험과 또한 항종양 효과를 보는 P388(0.5 mg/kg에서 T/C 139)실험에서 강력한 활성도를 나타내었다.

*Acanthaster planci*로부터 cerebrosides인 acanthocerebrosides A-F[(1439)-(1444)] 및 ceramide lactosides인 acanthalactosides A(1445)과 B(1446)가 얻어졌다.



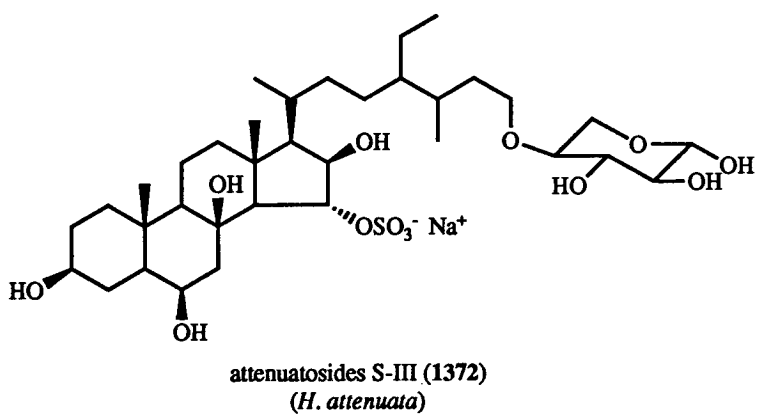
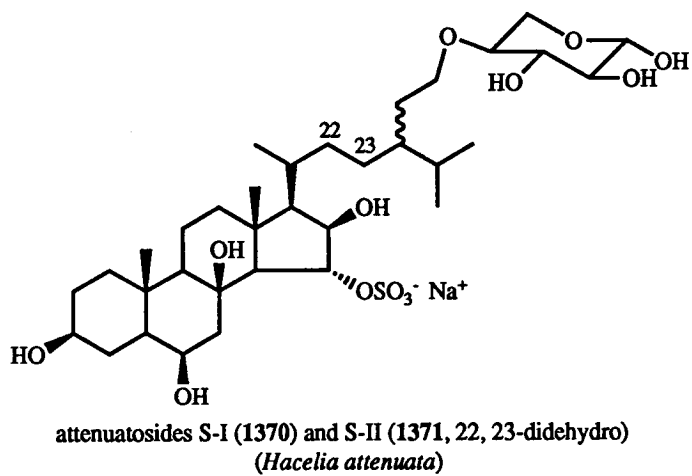
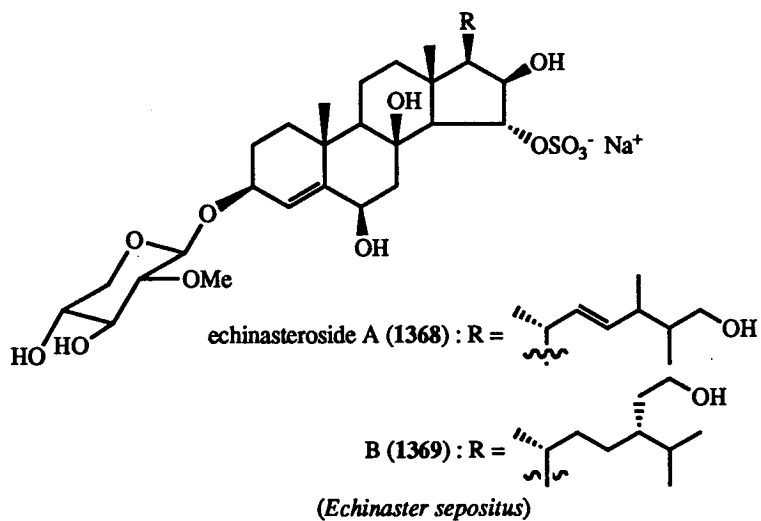
(*Acanthaster planci*, *Astropecten latespinosus*,  
*Marthasterias glacialis*, *Luidia maculata*, etc)

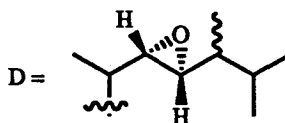
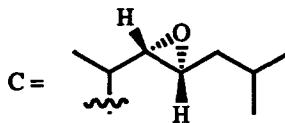
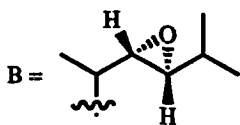
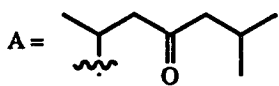
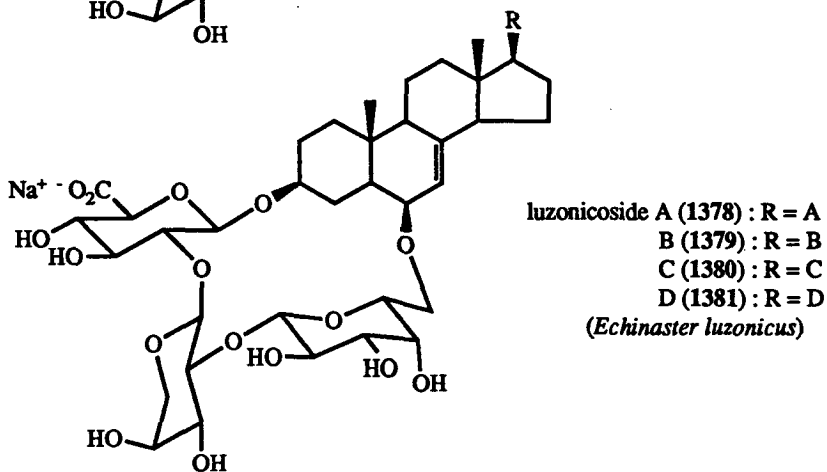
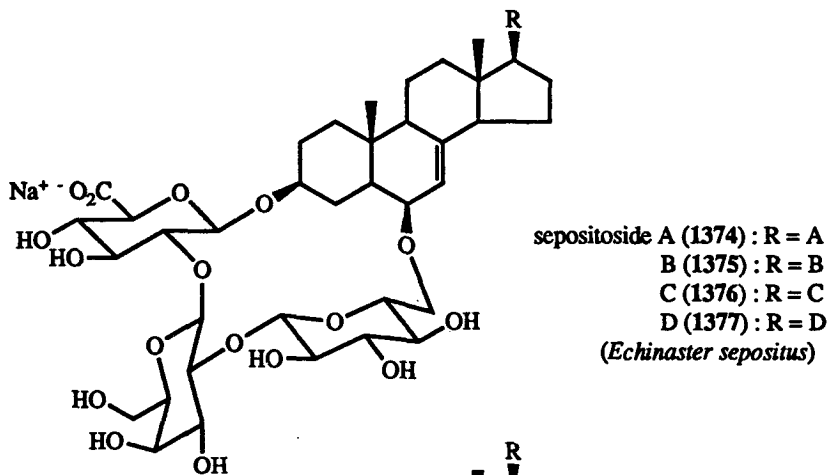
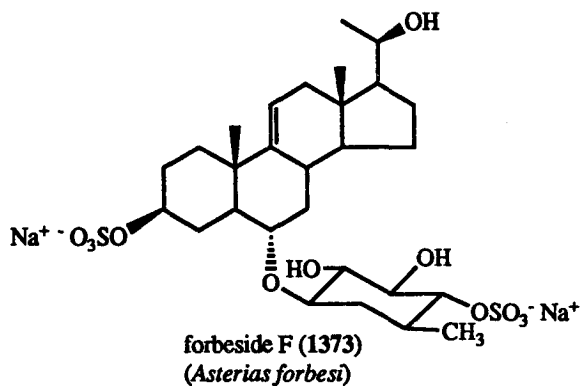


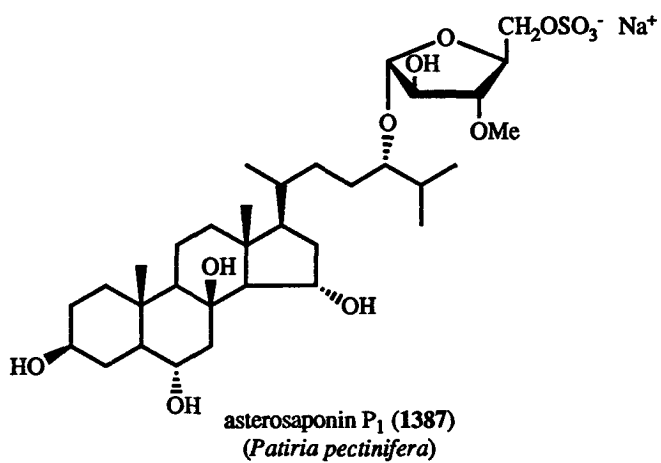
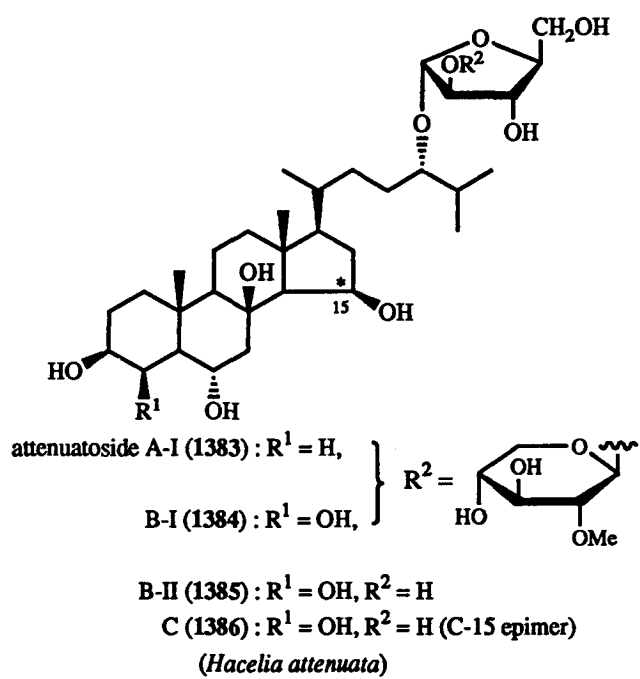
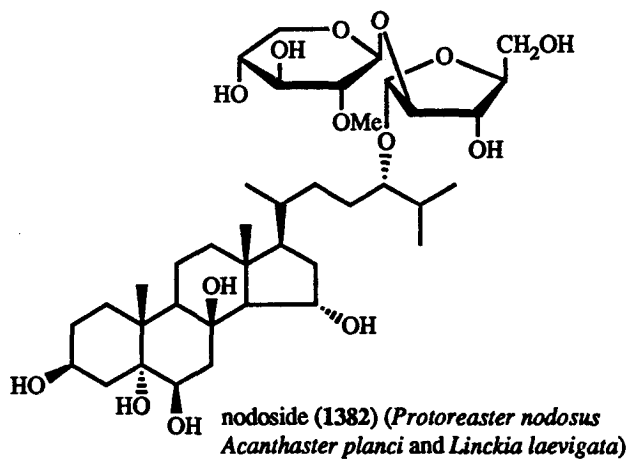
asteroside A (1360) : R<sup>1</sup> = a, R<sup>2</sup> = Xyl, R<sup>3</sup> = Gal, R<sup>4</sup> = Qui, R<sup>5</sup> = H  
 B (1361) : R<sup>1</sup> = b, R<sup>2</sup> = Xyl, R<sup>3</sup> = Gal, R<sup>4</sup> = Qui, R<sup>5</sup> = H  
 C (1362) : R<sup>1</sup> = c, R<sup>2</sup> = Xyl, R<sup>3</sup> = Gal, R<sup>4</sup> = Qui, R<sup>5</sup> = H  
 D (1363) : R<sup>1</sup> = d, R<sup>2</sup> = Xyl, R<sup>3</sup> = Glu, R<sup>4</sup> = Qui, R<sup>5</sup> = H  
 (*Asterias amurensis*)

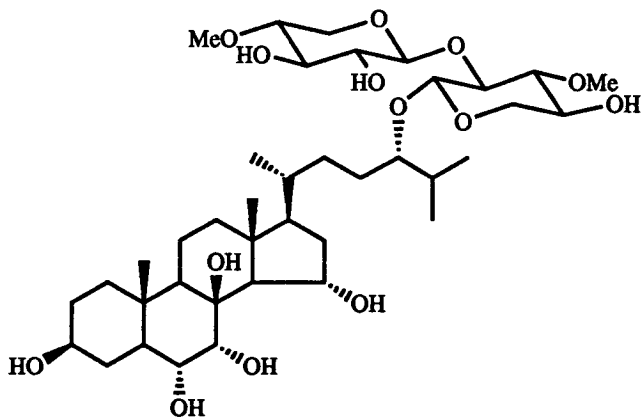
pectinoside A (1364) : R<sup>1</sup> = e, R<sup>2</sup> = Qui, R<sup>3</sup> = Glu, R<sup>4</sup> = Fuc, R<sup>5</sup> = H  
 B (1365) : R<sup>1</sup> = f, R<sup>2</sup> = Xyl, R<sup>3</sup> = Glu, R<sup>4</sup> = Fuc, R<sup>5</sup> = Gal  
 C (1366) : R<sup>1</sup> = g, R<sup>2</sup> = Xyl, R<sup>3</sup> = Glu, R<sup>4</sup> = Fuc  $\xrightarrow{1-3}$  Fuc, R<sup>5</sup> = H  
 D (1367) : R<sup>1</sup> = h, R<sup>2</sup> = Qui, R<sup>3</sup> = Glu, R<sup>4</sup> = Fuc, R<sup>5</sup> = H  
 (*Asterina pectinifera*)



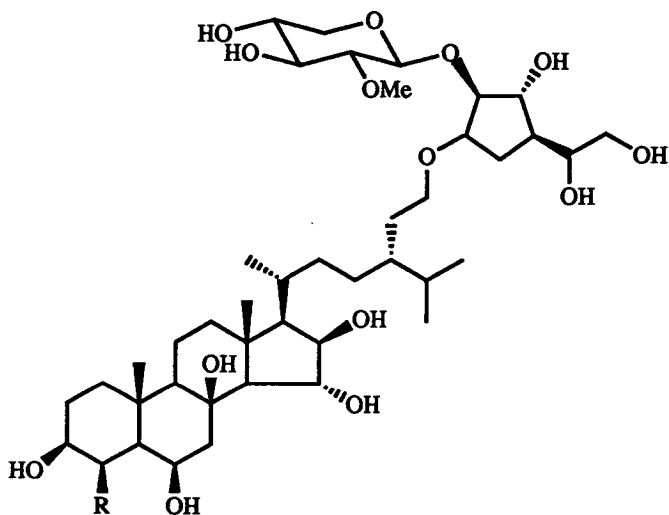




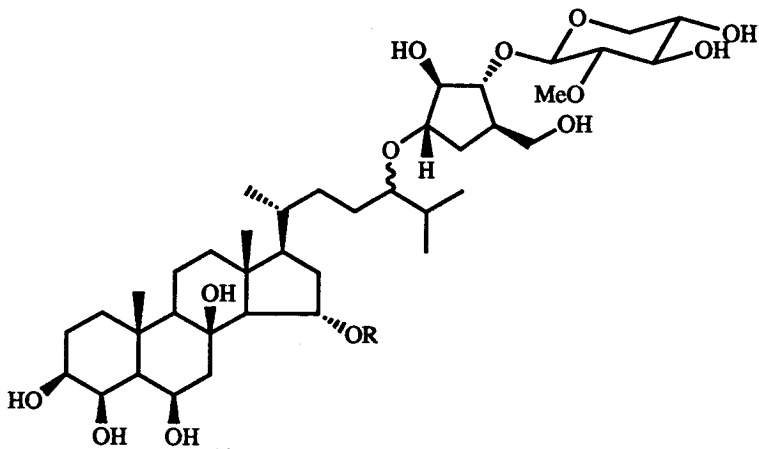




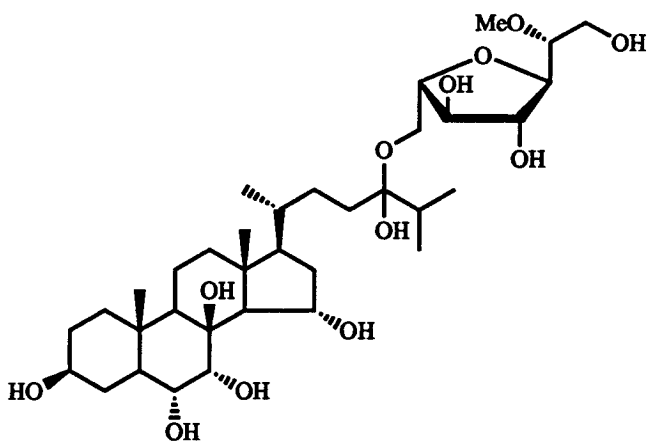
crossasteroside A (1388)  
(*Crossaster papposus*)



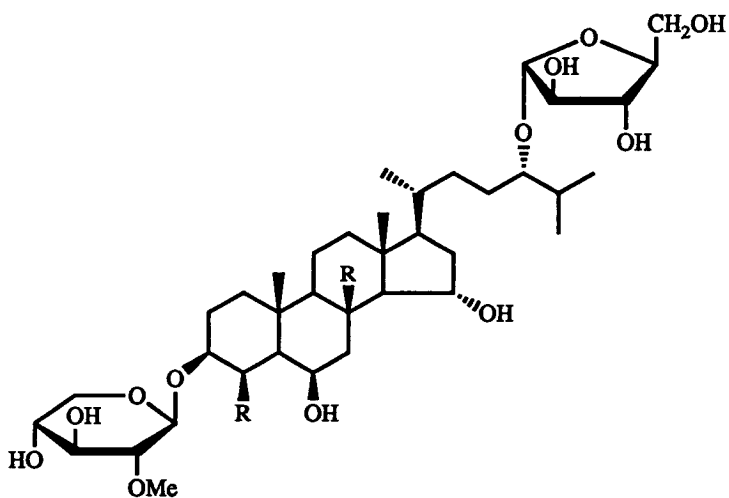
crossasterosides P<sub>1</sub> (1389, R = H)  
and P<sub>2</sub> (1390, R = OH) (*C. papposus*)



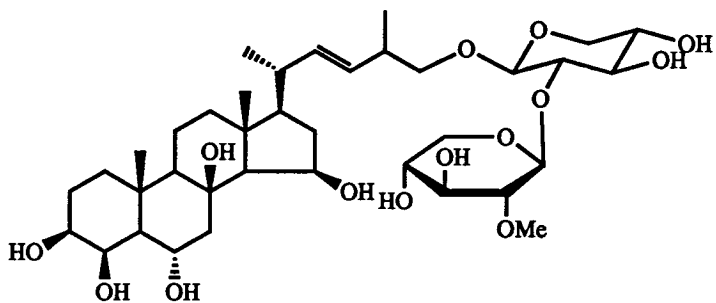
echinasterosides B<sub>1</sub> (1391, R = Ac)  
and B<sub>2</sub> (1392, R = H) (*Echinaster sepositus*)



indicoside (1393)  
(*Asteropecten indicus*)

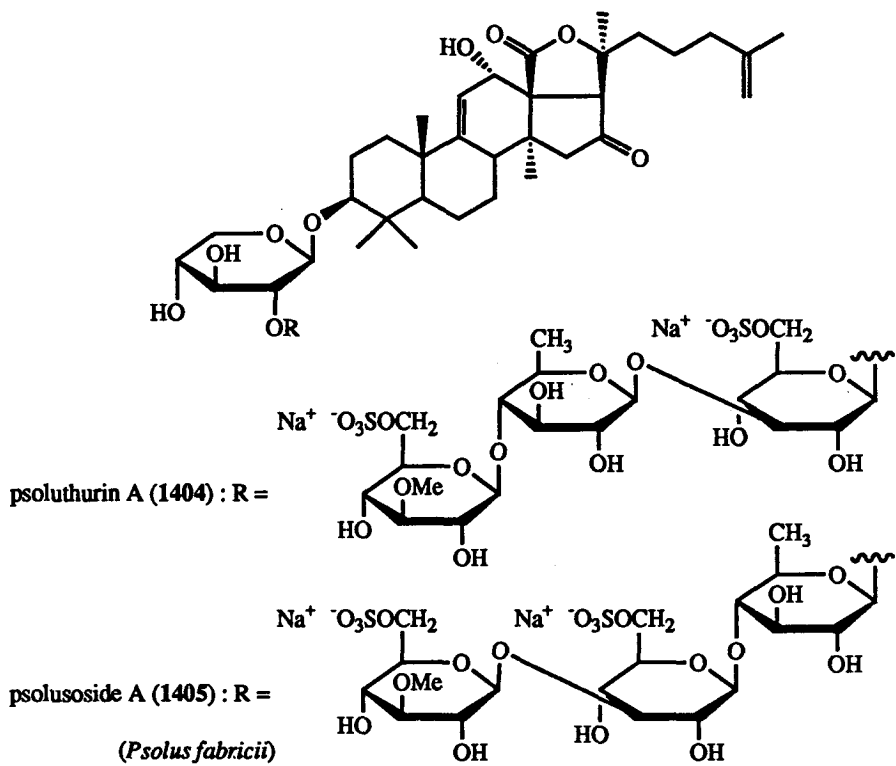
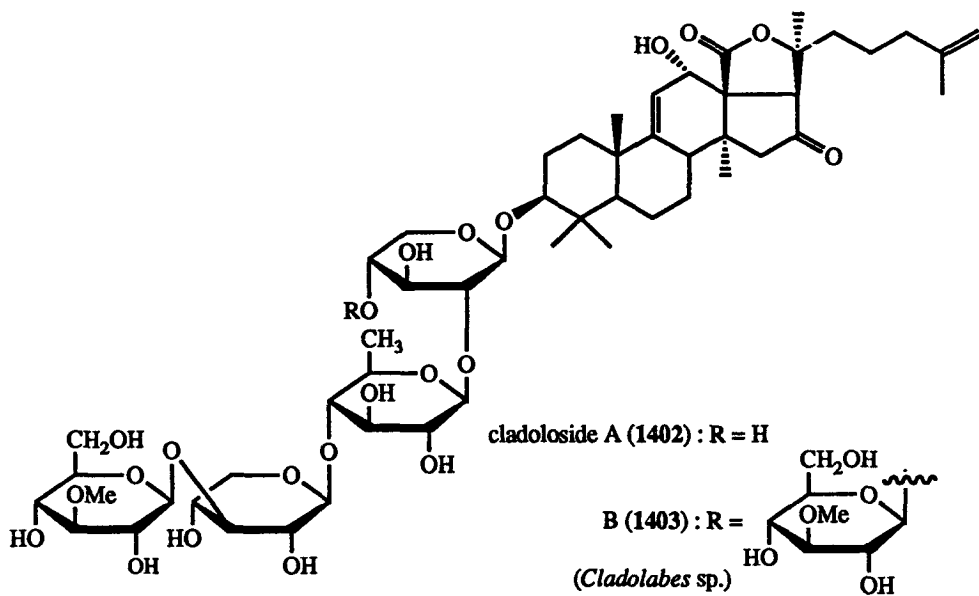


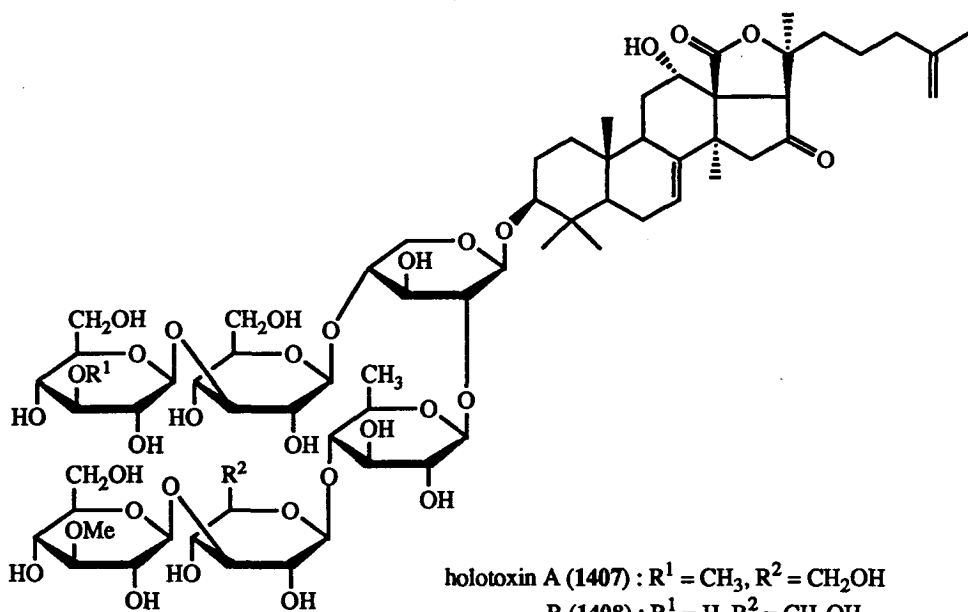
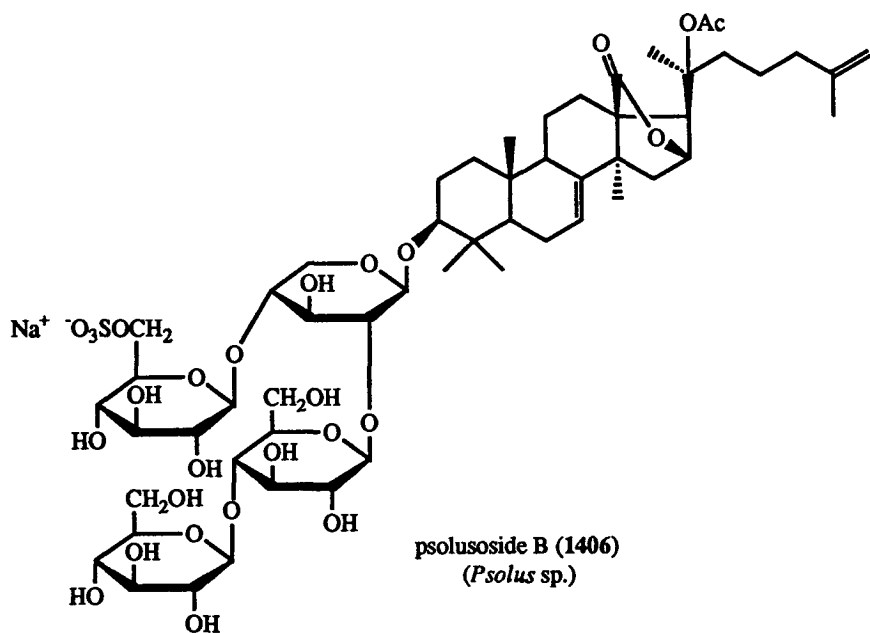
granulatosides A (1394, R = OH) and B (1395, R = H)  
(*Choriaster granulatus*)



plantoside A (1396)  
(*Sphaerodiscus placenta*)

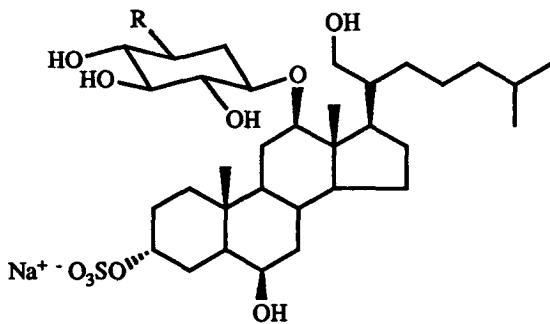




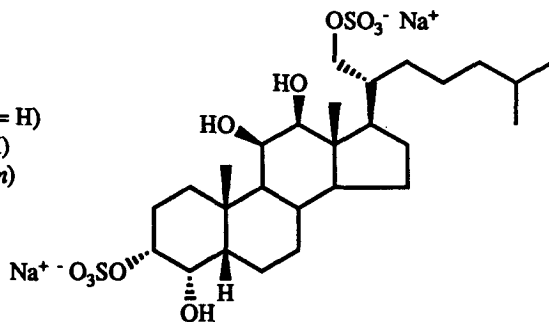


holotoxin A (1407) : R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = CH<sub>2</sub>OH  
 B (1408) : R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>2</sub>OH  
 A<sub>1</sub> (1409) : R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>  
 B<sub>1</sub> (1410) : R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>  
 (*Stichopus japonicus*)



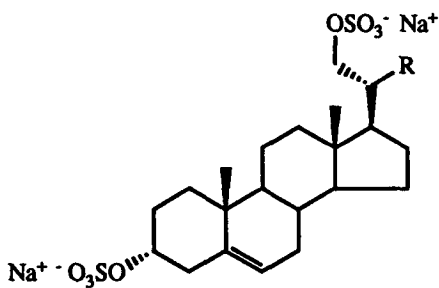


longicaudosides A (1411, R = H)  
and B (1412, R = CH<sub>2</sub>OH)  
(*Ophioderma longicaudum*)



(1413)

(*O. longicaudum*)

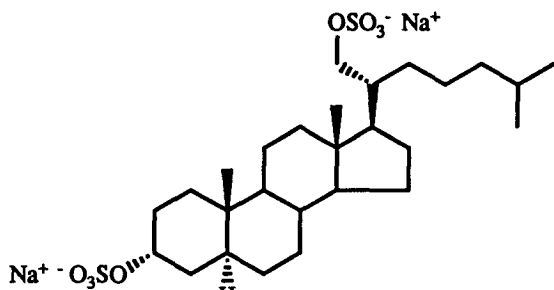


(1414) : R =

(1415) : R =

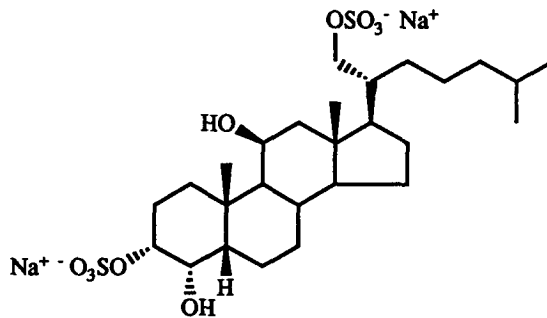
(1416) : R =

(*O. longicaudum*)



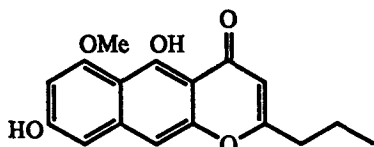
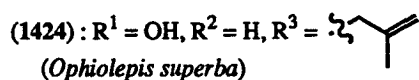
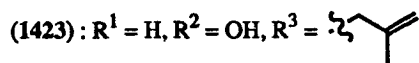
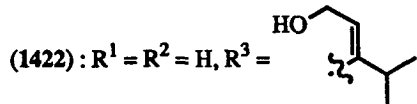
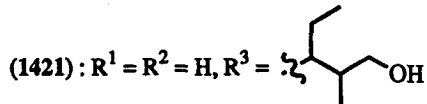
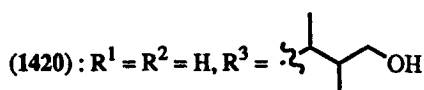
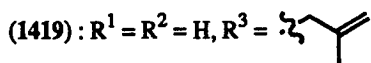
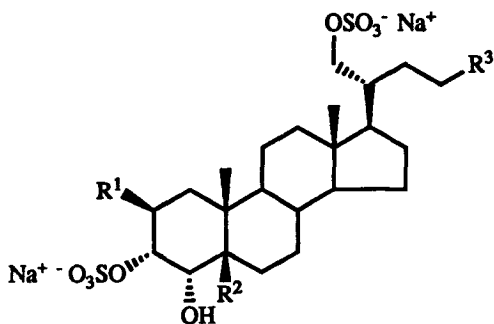
(1417)

(*O. longicaudum*)

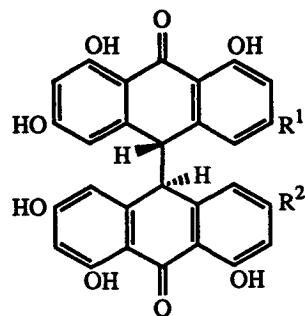


(1418)

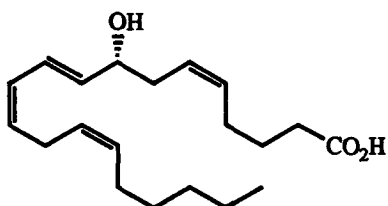
(*Ophiocoma dentata*, *Ophiarthrum elegans*,  
and *Ophiarachna incressata*)



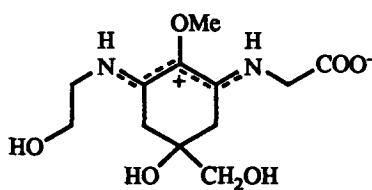
(1425)  
*(crinoid Comantheria briareus)*



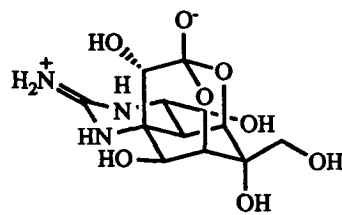
(1426) :  $R^1 = R^2 = \text{CH}_2\text{Et}$   
 (1427) :  $R^1 = \text{CH}_2\text{Et}$ ,  $R^2 = \text{CH}(\text{OH})\text{Et}$   
 (1428) :  $R^1 = R^2 = \text{CH}(\text{OH})\text{Et}$   
*(crinoid Lamprometra palmata gyges)*



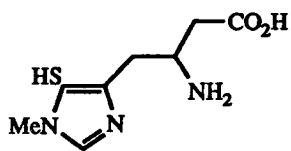
8-(R)-HETE (1429)  
*(starfish Patiria miniata)*



(1430)  
*(starfish Asterina pectinifera)*

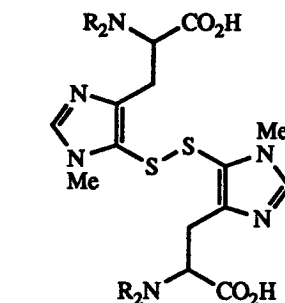
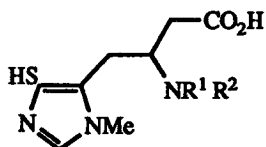


tetrodotoxin (1431)  
*(starfish Astropecten latespinosus)*



(1432)

(sea urchin *Paracentrotus lividus*)



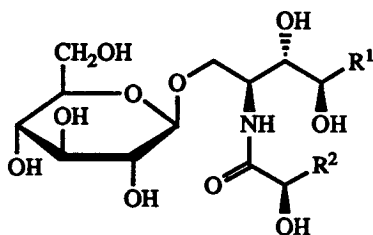
(1433, R = H) and (1434, R = Me)  
(unfertilized echinoderm eggs)

ovothiol A (1435) : R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H

B (1436) : R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = H

C (1437) : R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me

(several echinoderms and a scallop)



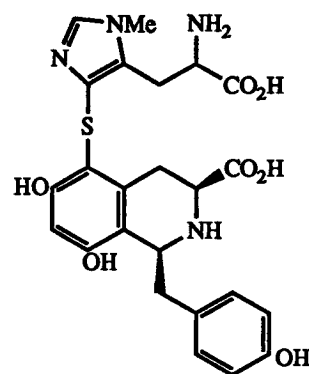
acanthocerebroside A (1439) : R<sup>1</sup> = C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>22</sub>H<sub>45</sub>

B (1440) : R<sup>1</sup> = C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>

C (1441) : R<sup>1</sup> = -(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CHC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>,

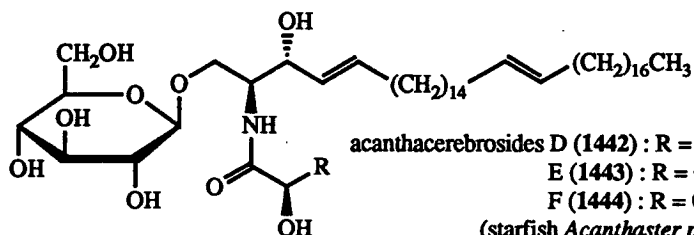
R<sup>2</sup> = C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>

(starfish *Acanthaster planci*)



imbricatine (1438)

(starfish *Dermasterias imbricata*)

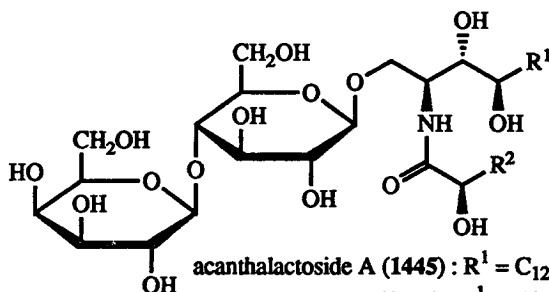


acanthocerebrosides D (1442) : R = C<sub>20</sub>H<sub>41</sub>

E (1443) : R = C<sub>21</sub>H<sub>43</sub>

F (1444) : R = C<sub>22</sub>H<sub>45</sub>

(starfish *Acanthaster planci*)



acanthalactoside A (1445) : R<sup>1</sup> = C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>22</sub>H<sub>45</sub>

B (1446) : R<sup>1</sup> = -(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CHC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>

(starfish *Acanthaster planci*)

## 제 9 장. 기타 해양동물의 대사물질

### 9.1. 연구의 배경

본 연구의 3장부터 8장까지에서 언급한 해양동물을 제외한 기타의 해양 척추 및 무척추 동물에서도 천연물이 소수 발견되었으나 자료가 적고 분산되어 구조상의 특징이나 공통점을 찾을 수 없다. 그러므로 여기서는 전체적인 특징을 찾기 보다는 연구결과가 보고된 생물의 종류와 분류상의 위치만 간략히 살펴 보고 난 뒤 개개의 천연물의 구조상의 특징과 구조결정 방법을 정리하였다. 천연물 화학적인 연구결과가 보고된 동물은 환형동물, 의충동물, 절지동물, 반색동물 및 척추동물등이다.

환형동물문(環形動物門, Annelida)은 Polychaeta(多毛綱), Myzostomida(吸口蟲綱), Oligochaeta(貧毛綱), Hirudinea(蛭綱)으로 나뉘며 우리 나라에서는 Polychaeta에 131종, Oligochaeta에 57종, Hirudinea에 2종으로 모두 190종이 밝혀져 있다.

의충동물문(蟣蟲動物門, Echiura)은 아주 작은 동물군으로 모두 바다에 살고 해저의 모래진흙속에 U자 모양의 구멍을 파고 살며 다소 이동한다. 세계적으로 70종 정도 밝혀져 있으며 우리 나라에서는 삼면연안에 4종이 밝혀져 있다.

절지동물문(節肢動物門, Arthropoda)은 동물계 종들의 3/4 이상을 차지하는 큰 군으로 거미, 곤충, 지네, 게, 새우 등을 포함하며 현재까지 90만 종이 알려져 있다. 천연물 화학적으로는 Chelicerata(缺角亞門)에 속하는 Arachnida(蛛形綱)의 Araneae(蜘蛛目)과 그리고 같은 아문에 속하는 Crustacea(甲殼綱)의 Euphausiacea(난바다곤쟁이목)의 몇 종에 대한 연구가 이루어 졌다.

반색동물문(半索動物門, Hemichordata)은 모두 바다의 얕고 깊은 곳에서 살고, 모래진흙속에 사는 것, 이동성의 것, 다른 동물에 부착하여 사는 것이 있으며 또 부유성의 것도 보고되어 있다. 지금까지 세계적으로 100종 정도가 밝혀져 있다. 이 동물군은 Pterobranchia(익새강)와 Enteropneusta(장새강)로 나뉜다.

척삭동물문(脊索動物門, Chordata)은 Urochordata(尾索動物亞門, =Tunicata)과 Cephalochordata(頭索動物亞門)을 포함하는 Protochordata(原索動物亞門)와 Vertebrata(脊椎動物亞門)를 합친 분류군이다. 세계적으로는 70,000종 이상이 알려져 있으며 우리나라에서는 미색동물아문 54종, 척추동물아문 1,379종으로 모두 1,433종이 알려져 있다. 척추동물아문에는 Agnatha(無顎魚綱), Placodermi(板皮魚綱), Chondrichthyes(軟骨魚綱), Osteichthyes(硬骨魚綱), Amphibia(兩棲綱), Reptilia(爬蟲綱), Aves(鳥綱) 및 Mammalia(哺乳綱)이 속한다. 천연물 화학적인 연구는 본 연구의 제7장에서 언급한 tunicates를 제외하고는 Osteichthyes(硬骨魚綱)의 몇 종에 대해서만 이루어 졌다. 천연물 화학적으로 연구가 이루어진 속명과 분류학상의 위치는 다음과 같다.

Phylum	Subphylum	Class	Order	Family	Genera
Annelida		Polychaeta	Terebellida	Sabellariidae Lysaretidae	<i>Thelepus</i> <i>Phoronopsis</i> <i>Phragmatopoma</i>
			Eunicida Capitellida		Arenicolidae Bonelliidae
Echiura	Chelicerata	Arachnida	Euphausiidae Harrimaniidae Ptychoderidae	<i>Bonellia</i> <i>Libinia</i>	
Arthropoda		Crustacea		Araneae	Cephalo- disdiscidae Muraenidae
Hemichordata		Entero-pneusta	Euphausiacea	Neoscopelidae Soleidae	
		Chordata	Vertebrata		Osteichthyes
	Ostraciidae			<i>Ostracion</i>	
				Tetraodontidae	<i>Arothon</i> , <i>Fugu</i> <i>Sphaeroides</i> <i>Takifuga</i>

Table 9-1. Chemically investigated genera in miscellaneous marine animals and their taxonomical classifications.

## 9.2. 기타 해양동물의 대사물질

해양에서 발견되는 여러 acorn, tube, 그리고 annelid worms는 흔히 브롬화된 방향족 화합물(heteromatic compounds 포함)을 함유하고 있다. 이들 간단한 방향족 물질들은 그 분포가 넓어 동일 혹은 매우 유사한 물질이 여러 생물로부터 추출되는 경우가 많다. 많은 worms가 iodoform과 유사한 향기를 풍기는데 이는 iodoform이 아니라 이들 브롬화된 물질에 의한 것이다. Acorn worm *Balanoglossus biminiensis*의 향기는 2,6-dibromophenol(1447)에 의한 것이다. 동일한 물질과 함께 2,4,6-tribromophenol(1448)이 tube worm *Phoronopsis viridis*로부터 추출되었다. 그리고 *Glossobalanus*속과 *Balanoglossus misakiensis*속으로부터 2,6-dibromohydroquinone(1449)이 추출되었다.

South Carolina와 Washington주에서 채취한 미세 침전물속에 서식하는 worms에 대한 연구가 이루어 졌다. 추출된 대사물질들은 *Saccoglossus kowalewskyi* (hemichordate)와 *Arenicola cristata*(annelid)의 브롬화된 phenols, *S. kowalewskyi*의 브롬화된 pyrroles 및 *Thelepus crispus*(annelid)의 bromobenzyl alcohol등이다. 그러나 여기서 제시된 물질들의 구조에 대한 증거는 충분하지 않다.

Annelid worm *Thelepus setosus*는 5개의 브롬화된 phenols를 포함하고 있다. 주 대사물질들은 3,5-dibromo-4-hydroxybenzyl alcohol(1450)과 thelepin(1451)이다. Thelepin은 유명한 육상 천연물 griseofulvin과 구조와 생리 활성도가 유사한 항진균 물질이다. Sodium borohydride로 thelepin을 환원하면 대응하는 dienol과 부대사물질인 thelephenol(1452)의 혼합물이 생성된다. Thelepin은 thelephenol의 산화에 의해 생체내에서 형성되는 것으로 추측되며 실제로 이 가설에 따른 유기 산화반응에 의하여 합성되었다.

Acorn worm *Ptychodera flava laysanica* 역시 많은 할로겐화된 phenols를 포함하고 있다. 이중에 가장 간단한 것은 2,4,6-tribromophenol(1448)이다. 주대사물질들은 추출용매에 따라서 tetrabromohydroquinone이거나 tribromohydroquinone이다. 미

량의 dimeric phenol ether(1453)와 trimeric phenol ether(1454)가 함께 얻어 졌다. Dimeric phenol ether는 2,3,5-tribromo-4-methoxyphenol로부터 합성되었다.

*Ptychodera*(acorn worm)속의 새로운 종으로부터 브롬화된 방향물질이 환원된 형태의 대사물질들인 (4S,5R,6S)-4-acetoxy-2,6-dibromo-5-hydroxycyclohex-2-enone (1455), 대응하는 (4S,5R,6S)-epimer(1456), (3S,4R,5S,6R)-3-acetoxy-1,5-dibromo-4,6-dihydroxy-cyclo-hexene(1457) 및 (4S,5R,6R)-4-acetoxy-2-bromo-5,6-epoxy-cyclohex-2-enone(1458)과 대응하는 deacetyl 유도체 (1459)가 분리되었다. (1455), (1457) 및 (1458)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었으며 나머지 화합물들은 분광 데이터분석에 의하여 결정되었다.

Acron worms로부터 브롬화된 indoles 또한 다수가 추출되었다. *Ptychodera flava*의 대사물질들중에 iodoform과 유사한 향기를 풍기는 물질은 3-chloroindole (1460)로 확인되었다. 이 worm의 다른 시료들로부터 3-bromoindole(1461), 6-bromo-3-chloroindole(1462), 5,7-dibromo-6-methoxyindole(1463)이 분리되었다. *Ptychodera flava*의 다른 시료로부터 indoles(1464)-(1465)가 추출되었다.

다른 acorn worms(Enteropneusta)로부터 많은 브롬화된 대사물질들이 분리되었다. *Balanoglossus carnosus*의 3,4,6-tribromoindole(1466)이 여기에 속한다. *Glossobalanus*속은 특이하게 치환된 4,6-dibromoindole(1467)과 4,6-dibromo-2-methylindole(1468)을 포함하고 있다. 그러나 이 브롬화된 indole들이 이 동물의 조추출물에서 발견되는 향미생물 작용의 주성분인지는 명확하지 않다. 4,6-Dibromoindole 과 3,4,6-tribromoindole은 3,5-dibromonitrobenzene으로부터 합성되었다.

Acorn worms로부터 추출된 bromoidoles중 가장 흥미 있는 물질들은 *Ptychodera flava*로부터 분리된 purple dye(1469)와 함께 분리된 유사체인 (1470)과 (1471)이다. 이 물질들은 초록색을 띄는 *P. flava*의 한 시료로부터 얻어졌다. 역사적으로 유명한 Tyrian purple dye인 (1469)은 예전에 연체동물인 *Murex*속의 여러 종에서 추출되었으며 상업적으로 사용된 최초의 해양 천연물이다.

Echurian worm *Bonellia viridis*의 암컷은 아직 성적 분화가 일어나지 않은 유

충을 자기 몸의 주둥이에 부착시키고 있는데 자기가 생성한 푸른색 색소를 이용하여 이 유충을 숫컷으로 변화시킨다. 한편 자기 몸의 다른 곳에 기생하는 유충은 숫컷보다 훨씬 더 큰 암컷으로 성적 분화가 일어난다. 이 성적분화를 일으키는 porphyrin계 색소 bonellin(1472)의 구조는 물리적 방법에 의하여 결정되었으며 anhydrobonellin methyl ester의 X선 결정구조 분석에 의하여 확인되었다. Bonellin dimethyl ester(1473)는 합성되었다. Bonellin의 아미노산 접합체들[(1474)-(1477)]이 *B. viridis*의 신체조직으로부터 분리되었다. Isoleucine 접합체(1475)는 neobonellin으로 불린다.

Shrimp *Euphausia pacifica*에서 추출된 형광물질은 porphyrin계의 bile pigment(1478)로 확인되었다. 이 화합물의 구조는 분광 데이터 분석, 화학적 변환 및 분해산물의 합성에 의해서 결정되었다. 15,16-이중결합의 입체화학적 구조는 결정되지 않았다. Spider crab *Libinia emarginata*의 혈액림프(hemolymph)로부터 insect juvenile hormone 즉 JH III(1479)와 methyl farnesoate(1480)이 대단히 낮은 농도로 얻어 졌다. 이런 계열의 물질들은 갑각류(crustaceans)에 대한 생체조절기능을 가지고 있는 것으로 추측된다. 오스트레일리아에서 발견되는 rock lobster *Panuliris longipes cygnus*로부터 비소 화합물인 arsenobetaine(1481)이 추출되었다.

Hemichordate worm *Cephalodiscus gilchristi*(Pterobranchia)로부터 강력한 항암효과를 보이는 pyrazine alkaloids인 cephalostatins가 분리되었는데 이 물질들은 두 개의 steroids가 결합되어 형성되어진 화합물들이다. Cephalostatin 1(1482)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었으며 cephalostatins 2-4(1483)-(1485)의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. *C. gilchristi*의 다른 시료로부터 새로운 steroidal alkaloids인 cephalostatins 5(1486)와 6(1487)이 분리되었으며 이 물질들의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었다. Cephalostatins 계열의 물질들은 모두 P388 림프구 백혈병 세포의 성장을 억제한다.

해양생물에서 추출된 독성물질중 의심할 바 없이 가장 유명한 것은 pufferfish에서 분리된 tetrodotoxin(1488=1431)이다. Pufferfish *Takifuga pardalis*와 *T. poecilonotus*의 조직으로부터 새로운 tetrodotoxin 유도체들인 tetrodonic acid(1489),



4-epi-tetrodotoxin(1490) 및 anhydrotetrodotoxin(1491)이 추출되었다. 이 물질들은 tetrodotoxin(1488)보다 독성이 덜하다. 또한 pufferfish *Fugu niphobles*, *F. pardalis* 및 *F. poecilonotus*의 간으로부터 새로운 물질인 11-nortetrodotoxin(1492)이 부대사물질로 발견되었으며 puffer fish *Arothron nigropunctatus*에서도 새로운 tetrodotoxin 유도체인 11-oxotetrodotoxin(1493)이 부대사물질로 분리되었다. 분광 데이터 분석에 의하면 11-oxotetrodotoxin는 C-11에 특이한 hydrated aldehyde기를 가지고 있다.

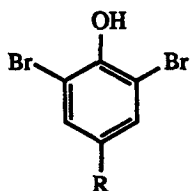
Tetrodotoxin 유도체들의 종(species)간 분포와 생합성적 기원에 대한 자세한 연구결과가 발표되었다. Tetrodotoxin을 생성하는 박테리아가 octopus *Octopus maculosus*로부터 발견되었다. Tetrodotoxin이 Caribbean 흑인들의 민속신앙의 일부인 zombification의 원인물질이라는 연구결과가 발표되었다. 그러나 최근 이 가설은 tetrodotoxin과 원인물질과의 pH 비교에 의하여 부인되었다.

최면을 일으키는 barbiturate인 5,5-diethylbarbituric acid(1494)가 인도에서 발견되는 puffer fish *Sphaeroides oblongus*의 조직으로부터 추출되었다. Hawaii에서 채집한 pufferfish 계통의 어류인 boxfish *Ostracion lentiginosus*로부터 독성물질인 pahutoxin (1495)이 분리되었다. 일본에서 발견된 boxfish *O. immaculatus*에 의해 분비된 점액질(mucus)에서도 pahutoxin과 함께 새로운 유도체인 homopahutoxin(1496)이 얻어 졌다. Pahutoxin(1495)의 절대배열은 거울상 이성체들의 합성에 의하여 결정되었다.

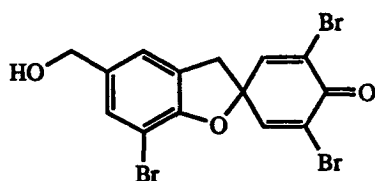
Codfish(*Gadus morhua*)의 성숙란으로부터 mycosporine 유도체인 gadusol(1497)이 발견되었다. *Neoscopelus microchir*(Neoscopelid)의 간과 *Diaphus elucens*의 코의 photophores로부터 preluciferin의 일종인 *Watasenia preluciferyl*  $\beta$ -D-glucopyranosiduronic acid(1498)가 추출되었다.

어떤 물고기들은 화학물질을 분비함으로써 포획자들을 억제하는 것으로 알려져 있다. 인도 태평양에서 서식하는 sole *Pardachirus pavoninus*로부터 어류독성을 보이는 steroidal N-acetylglucosaminide 유도체들이 분리되었다. Pavoninins 1-6[(1499)-(1504)]의 분광 데이터 분석과 화학적 상호변환에 의하여 결정되었다. 이들 이외에도

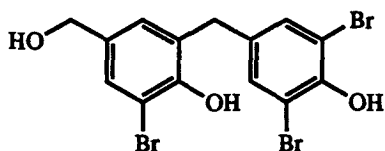
*P. pavoninus*의 방어 분비물로부터 어류독성 peptides인 pardaxins P-1, P-2 및 P-3가 분리되었다. 이 물질들은 각각 33개의 아미노산 잔기들을 가지고 있는 거대물질들이다. Moses sole *Pardachirus marmoratus*로부터 steroidal glycosides인 mosesins1-5[(1505)-(1509)]가 분리되었다. 이 물질은 상어를 격퇴하는데 이용된다. Mosesin 4(1508)는 cholic acid로부터 합성되었다.



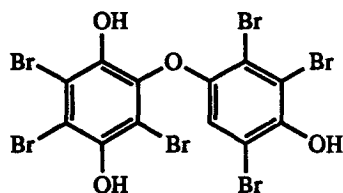
(1447 - 1450, R = H, Br, OH, and CH<sub>2</sub>OH),  
(various acorn, tube and annelid worms)



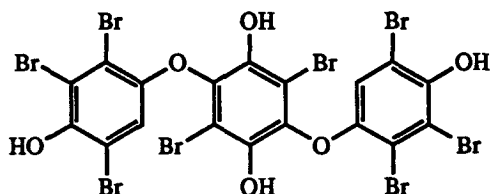
thelepin (1451)  
(annelid worm *Thelepus setosus*)



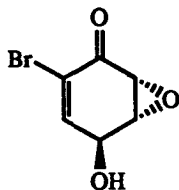
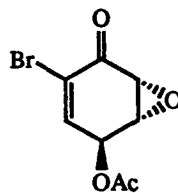
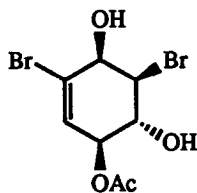
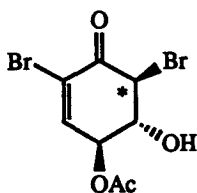
thelephenol (1452)  
(*T. setosus*)



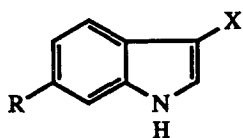
(1453)  
(acorn worm *Ptychodera flava laysanica*)



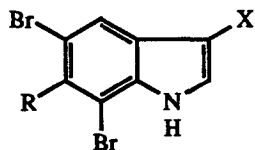
(1454)  
(*P. flava laysanica*)



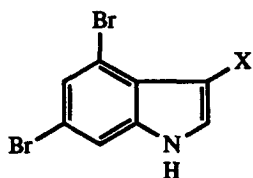
brominated cyclohexenones (1455) - (1459)  
(acorn worm *Ptychodera* sp.)



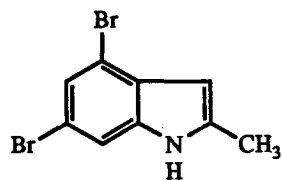
(1460) : R = H, X = Cl  
(1461) : R = H, X = Br  
(1462) : R = Br, X = Cl  
(1465) : R = Br, X = Br  
(*Ptychodera flava*)



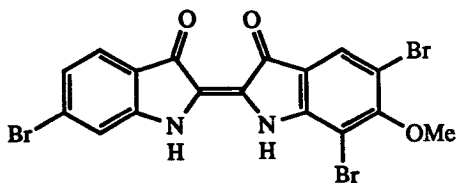
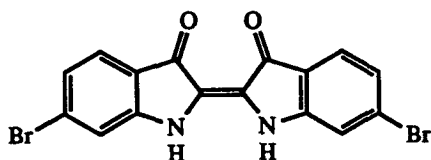
(1463) : R = OMe, X = H  
(1464) : R = OMe, X = Br  
(*P. flava*)



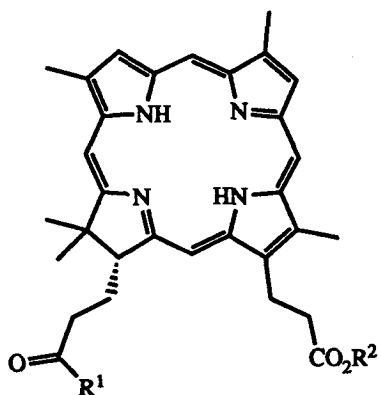
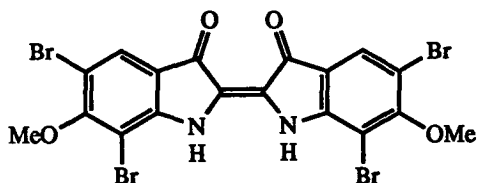
(1466, X = Br)  
(acorn worm *Balanoglossus carnosus*)  
and (1467, X = H)  
(acorn worm *Glossobalanus* sp.)



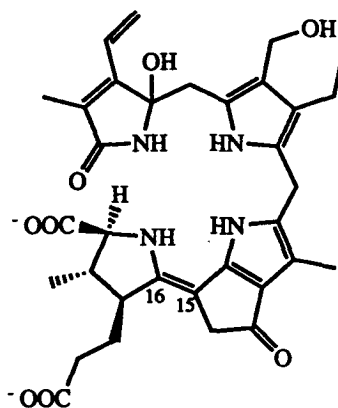
(1468)  
(*Glossobalanus* sp.)



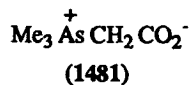
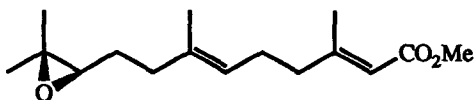
Tyrian purple (1469, upper left)  
and derivatives (1470) - (1471)  
(acorn mowm *Ptychodera flava*)



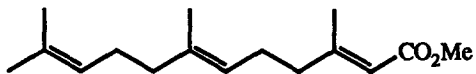
bonellin (1472) :  $R^1 = \text{OH}$ ,  $R^2 = \text{H}$   
(1473) :  $R^1 = \text{OMe}$ ,  $R^2 = \text{Me}$   
(1474) :  $R^1 = N\text{-valyl}$ ,  $R^2 = \text{H}$   
(1475) :  $R^1 = N\text{-isoleucyl}$ ,  $R^2 = \text{H}$   
(1476) :  $R^1 = N\text{-leucyl}$ ,  $R^2 = \text{H}$   
(1477) :  $R^1 = N\text{-alloisoleucyl}$ ,  $R^2 = \text{H}$   
(echurian worm *Bonellia viridis*)



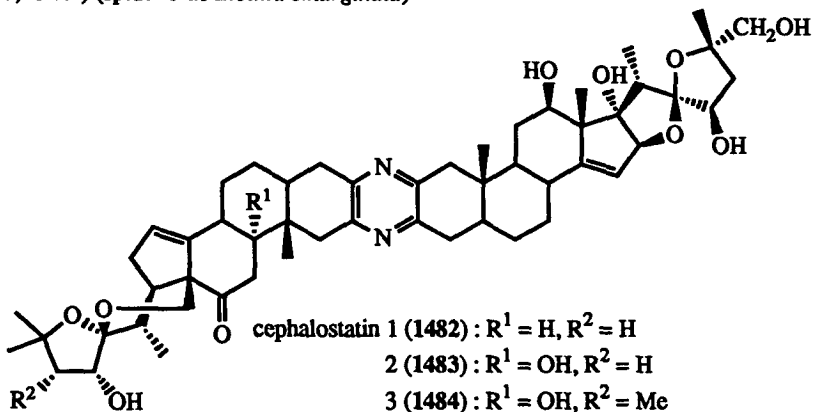
(1478)  
(shrimp *Euphausia pacifica*)



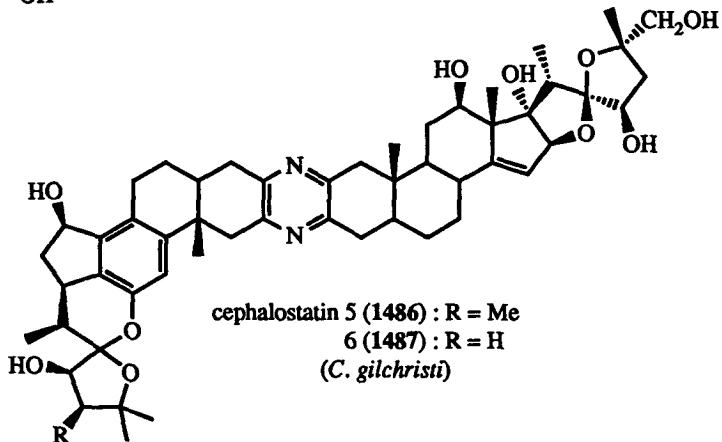
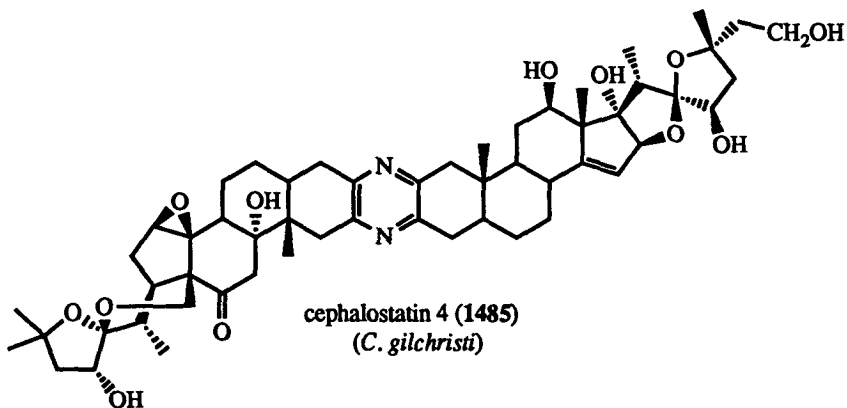
(lobster *Panuliris longipes cygnus*)

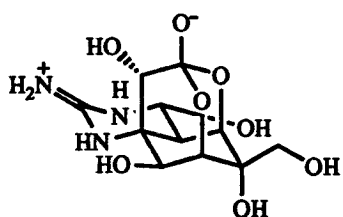


JH III (1479, upper) and methyl farnesoate  
(1480, lower) (spider crab *Libinia emarginata*)

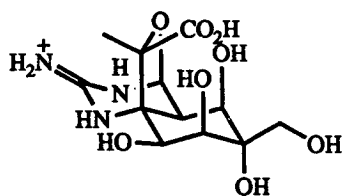


(hemichordate worm *Cephalodiscus gilchristi*)

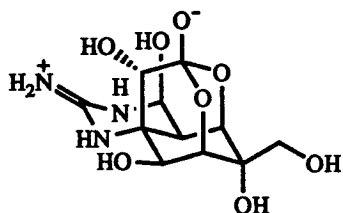




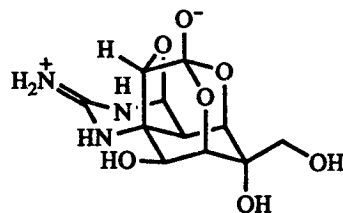
tetrodotoxin (1488)  
(various marine organisms)



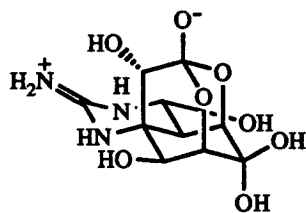
tetrodonic acid (1489)  
(*Takifugu pardalis* and *T. poecilonotus*)



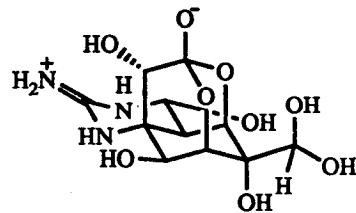
4-*epi*-tetrodotoxin (1490)  
(*T. pardalis* and *T. poecilonotus*)



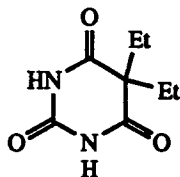
anhydrotetrodotoxin (1491)  
(*T. pardalis* and *T. poecilonotus*)



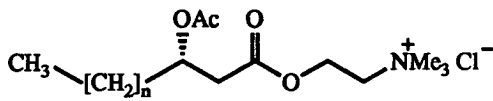
11-nortetrodotoxin (1492)  
(*Fugu* spp.)



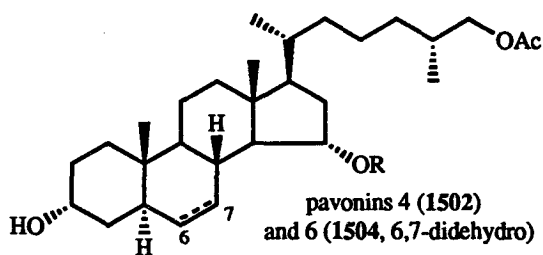
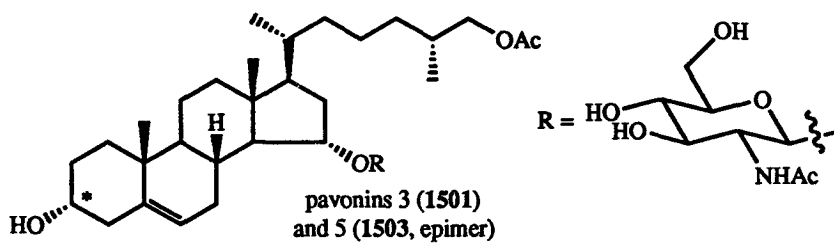
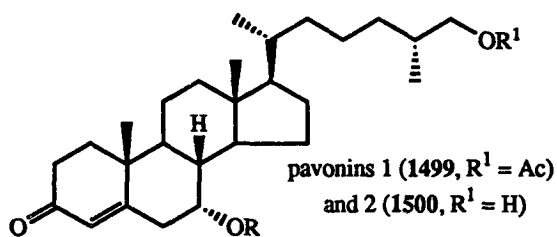
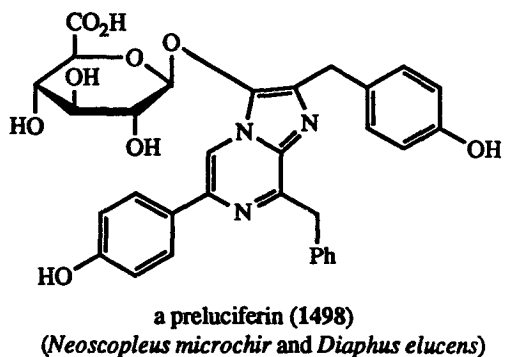
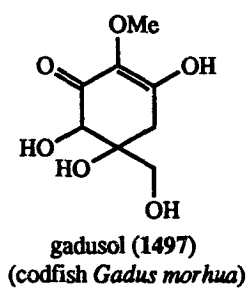
11-oxotetrodotoxin (1493)  
(puffer fish *Arothron nigropunctatus*)



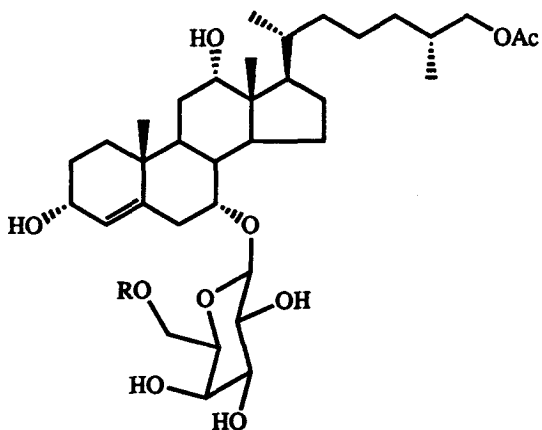
5,5-diethylbarbituric acid (1494)  
(puffer fish *Sphaeroides oblongus*)



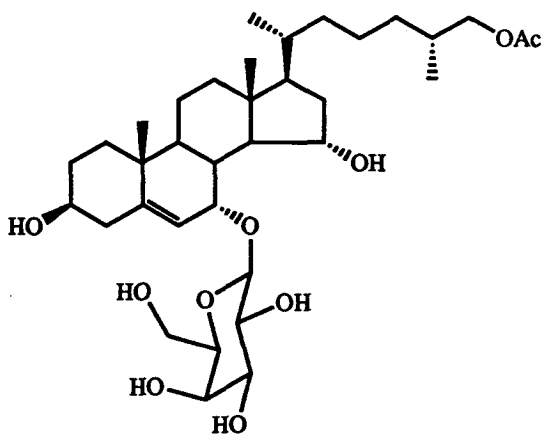
pahutoxin (1495, n = 11)  
and homopahutoxin (1496, n = 12)  
(boxfish *Ostracion* spp.)



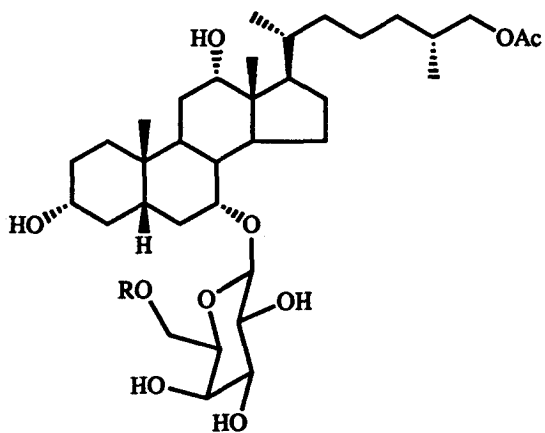
pavonins from sole *Pardachirus pavoninus*



mosesins 1 (1505, R = Ac)  
and 5 (1509, R = H)



mosesin 2 (1506)



mosesins 3 (1507, R = Ac)  
and 4 (1508, R = H)

mosesins from sole *Pardachirus marmoratus*



## 제 10 장. 결 론

천연물 연구는 연구대상 생물의 선정부터 신물질의 응용방안 강구 및 대량 생산에 이르기까지 여러 단계의 과정으로 이루어져 있다. 특히 신물질의 구조 결정은 천연물 연구의 핵심 과정으로서 실험결과의 획득과 자료의 해석에 막대한 인력과 시간을 요하는 분야이다. 따라서 천연물 연구의 최대 금기사항은 이미 알려진 물질이나 유도체를 전혀 새로운 형태의 신물질로 오판하여 이들의 구조 결정에 많은 노력을 허비하는 것이다. 그러므로 효과적인 천연물 연구를 위해서는 기존의 연구결과에 대한 충분한 자료수집과 정확한 분석이 선행되어야 한다.

해양 천연물 연구는 그 역사는 짧으나 이미 3000을 훨씬 상회하는 신물질이 보고되었고 매년 수백의 새로운 구조가 제시되는 등 급속히 성장하는 분야이다. 그러나 이들 방대한 자료에 대한 수집과 체계적인 분석을 위한 노력은 대단히 미미하여 분산된 주제를 다룬 수개의 불충분한 단행본과 년차 종설논문이 발표되었을 뿐이다. 더우기 국내에서는 이 분야에 대한 체계적인 연구가 전무하여 관련 서적이나 종설논문이 발표된 적이 없다. 이러한 시점에서 본 연구는 본격적인 해양 천연물 연구를 위한 기초작업의 일환으로서 해양동물의 천연물에 관한 기존 자료의 수집과 분석을 하였다. 본 연구를 위한 문헌의 조사는 1990년까지 발표된 1500여편의 논문을 대상으로 하여 이루어졌으며 이들은 그 출현 생물별 즉 해면, 강장, 이끼벌레, 연체, 원색, 극피 및 기타의 해양동물로 분류하여 색인을 만들었다. 또한 천연물 연구가 이루어진 생물의 속(genus)을 정리하여 생물문 별로 분류체계표를 만들었다.

해양동물의 천연물을 해양식물과 육상생물의 천연물과 비교하여 이들의 특징을 파악하였다. 연구대상 물질 중 proteins 과 biopolymers등 천연물 화학의 범주를 일부 벗어나는 거대물질을 제외한 대표적인 신물질 1509를 선택하였으며 이들을 생물별, 구조별로 분류한 후 생합성적 기원, 구조적 특징, 구조 결정방법, 화학적 특성(안정도, 반응성, 상호변환 등) 생리활성도, 유기합성 및 생합성적 반응경로 산업적 응용

에 대하여 중요한 특징을 파악하였다. 이와 더불어 해당생물문 별로 천연물 연구가 이루어진 속과 종의 분류학적 위치 및 친소관계가 조사되었는데 이는 해당 생물에 대하여 추출 가능한 신물질의 구조적 특징과 생합성적 기원의 추론을 가능하게 하여 신물질의 구조결정에 도움이 될 것이며 국내에서 해양천연물 연구를 위한 대상 생물의 선정을 대단히 용이하게 할 것이다.

본 연구의 결과와 전년도에 수행된 해양식물의 천연물에 관한 문헌조사 및 분석 연구의 결과를 종합하면 1990년 말까지 외국에서 수행되어 온 해양천연물의 연구 거의 전부를 망라하는 것으로서 본격적인 해양천연물 연구를 위한 귀중한 자료로 이용될 수 있을 것이며 우수한 연구인력의 확보를 위한 산·학 연구계의 훈련교재로도 널리 이용될 수 있을 것이다. 또한 본 연구의 결과는 해양 천연물에 대한 정보를 필요로 하는 관련분야의 연구에도 불가결한 자료로 이용될 수 있을 것이다. 특히 해양천연물 화학과 밀접한 관련을 맺고 있는 유기화학, 의·약학, 생물학, 생태학 등의 연구를 위한 목표의 선정이나 수단의 확보를 위한 정확한 정보를 공급하는 역할을 훌륭히 수행할 것이다.

해양천연물 화학의 학문적, 산업적 연구가치는 막대하다. 그러므로 본 연구와 같은 체계적인 연구자료의 바탕위에 면밀한 계획을 수립하여 집중적인 연구를 수행한다면 국내에서도 선진국과의 연구수준의 격차를 단기간에 해소할 수 있을 뿐만 아니라 탁월한 결과를 양산할 것이다.

## 참고 문헌

본 연구는 부록에 수록된 모든 자료에 대하여 수행되었으나 아래에 수록된 단행본과 종설논문들을 분석을 위한 증점기초자료로 활용하였다.

1. D. J. Faulkner, *Tetrahedron*, 1977, 33, 1421.
2. D. J. Faulkner, *Nat. Prod. Rep.*, 1984, 1, 551.
3. D. J. Faulkner, *Nat. Prod. Rep.*, 1986, 3, 1.
4. D. J. Faulkner, *Nat. Prod. Rep.*, 1987, 4, 539.
5. D. J. Faulkner, *Nat. Prod. Rep.*, 1988, 5, 613.
6. D. J. Faulkner, *Nat. Prod. Rep.*, 1990, 7, 269.
7. D. J. Faulkner, *Nat. Prod. Rep.*, 1991, 8, 97.
8. D. G. Fautin, ed. *Biomedical Importance of Marine Organisms*, California Academy of Sciences, 1988.
9. P. J. Scheuer, ed., *Marine Natural Products: Chemical and Biological Perspectives*, Academic Press, New York, Vol. I, 1978.
10. P. J. Scheuer, ed., *Marine Natural Products: Chemical and Biological Perspectives*, Academic Press, New York, Vol. II, 1978.
11. P. J. Scheuer, ed., *Marine Natural Products: Chemical and Biological Perspectives*, Academic Press, New York, Vol. III, 1980.
12. P. J. Scheuer, ed., *Marine Natural Products: Chemical and Biological Perspectives*, Academic Press, New York, Vol. IV, 1981.
13. P. J. Scheuer, ed., *Marine Natural Products: Chemical and Biological Perspectives*, Academic Press, New York, Vol. V, 1983.
14. P. J. Scheuer, ed., *Bioorganic Marine Chemistry*, Springer-Verlag, Vol. III, 1989.

## Appendix : List of published data

### SPONGES

- Aaptos aaptos*; 2-formyl-3-octadecylpyrrole (synthesis); J. M. Muchowski and R. Naef, *Helv. Chim. Acta*, 1984, 67, 1168.
- Aaptos aaptos*; 2-formyl-5-hexadecylpyrrole (synthesis); R. Greenhouse, C. Ramirez, and J. M. Muchowski, *J. Org. Chem.*, 1985, 50, 2961.
- Aaptos aaptos*; aaptamine (synthesis); J. C. Pelletier and M. P. Cava, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 1259.
- Aaptos aaptos*; aaptamine, demethylaaptamine, demethyloxyaaptamine; H. Nakamura, J. Kobayashi, Y. Ohizumi, and Y. Hirata, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 23, 5555.
- Aaptos aaptos*; aaptamine, demethylaaptamine, demethyloxyaaptamine; H. Nakamura, J. Kobayashi, Y. Ohizumi, and Y. Hirata, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1987, 173.
- Aaptos aaptos*; aaptamine, demethylaaptamine, demethyloxyaaptamine (synthesis); J. C. Pelletier and M. P. Cava, *J. Org. Chem.*, 1987, 52, 616.
- Aaptos aaptos*; aaptamine, demethylaaptamine, demethyloxyaaptamine (synthesis); R. G. Andrew and R.A. Raphael, *Tetrahedron*, 1987, 43, 4803.
- Aaptos aaptos*; aaptamine; H. Nakamura, J. Kobayashi, Y. Ohizumi, and Y. Hirata, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 23, 5555.
- Aaptos aaptos*; aaptamine; T. R. Kelly and M. P. Maguire, *Tetrahedron*, 1985, 41, 3033.
- Acanthella acuta*; acanthellin-1; L. Minale, R. Riccio, and G. Sodano, *Tetrahedron*, 1974, 30, 1341.
- Acanthella acuta*; isonitrile-isothiocyanate; L. Mayol, V. Piccialli, and D. Sica, *Tetrahedron*, 1987, 43, 5381.
- Acanthella acuta*; P. Ciminiello, S. Magno, L. Mayol, and V. Piccialli, *J. Nat. Prod.*, 1987, 50, 217.
- Acanthella aurantiaca*; oroidine der.; G. Cimino, S. De Rosa, S. De Stefano, L. Mazzarella, R. Puliti, and G. Sodano, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 23, 767.
- Acanthella carteri*; aldisin, hymenaldisin; N. K. Utkina, S. A. Fedoreev, and O. B. Maksimov, *Khim. Prir. Soedin*, 1984, 535 (*Chem. Abstr.*, 1985, 102, 146334).
- Acanthella carteri*; dibromoisophakellin; S. A. Fedoreyev, N. K. Utkina, S. G. Ilyin, M. V. Reshetnyak, and O. B. Maximov, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 3177.
- Acanthella cavernosa*; isokalihinol F; S. Omar, C. Albert, T. Fanni, and P. Crews, *J. Org. Chem.*, 1988, 53, 5971.
- Acanthella pulcherrima*; isothiocyanates; R. J. Capon and J. K. MacLeod, *Aust. J. Chem.*, 1988, 41, 979.
- Acanthella sp.*; kalihinol A; C. W. J. Chang, A. Patra, D. M. Roll, P. J. Scheuer, G. K. Matsumoto, and J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 4644.
- Acanthella sp.*; kalihinol B, C, E, F; A. Patra, C. W. J. Chang, P. J. Scheuer, G. D. van Duyne, G. K. Matsumoto, and J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 7981.

- Acanthella* sp.; kalihinols; C. W. J. Chang, A. Patra, J. A. Baker, and P. J. Scheuer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 19, 6119.
- Acarnus erithacus*; acarnidines (synthesis); S. C. Yorke, J. W. Blunt, M. H. G. Munro, J. C. Cook, and K. L. Rinehart, Jr., *Aust. J. Chem.*, 1986, 39, 447.
- Acarnus erithacus*; acarnidins (synthesis); J. W. Blunt, M. H. G. Munro, and S. C. Yorke, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 23, 2793.
- Acarnus erithacus*; acarnidins; G. T. Carter and K. L. Rinehart, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 100, 4302.
- Adocia* sp.; adociaquinone A and B; ketoadociaquinone (synthesis); N. Harada, T. Sugioka, Y. Ando, H. Uda, and T. Kuriki, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 8483.
- Adocia* sp.; adociaquinone A and B; ketoadociaquinone; F. J. Schimtz and S. J. Bloor, *J. Org. Chem.*, 1988, 53, 3922.
- Adocia* sp.; diisocyanoadociane; J. T. Baker, R. J. Wells, W. E. Oberhansli and G. B. Hawes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98, 4012.
- Adocia* sp.; halenaquinone; D. M. Roll, P. J. Scheuer, G. K. Matsumoto, and J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 6177.
- Adocia* sp.; isocyanides; R. Kazlauskas, P. T. Murphy, R. J. Wells, and J. F. Blount, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21, 315.
- Adocia* sp.; xestoquinone; H. Nakamura, J. Kobayashi, M. Kobayashi, Y. Ohizumi, and Y. Hirata, *Chem. Lett.*, 1985, 713.
- Agelas flabelliformis*; 4a-methyl-5a-cholest-8-en-3b-ol, 4,5-dibromopyrrole-2-carboxylic acid; S. P. Gunasekera, S. Cranick, and R. E. Longley, *J. Nat. Prod.*, 1989, 52, 757.
- Agelas mauritiana*; agelasimine A and B; R. Fathi-afshar and T. M. Allen, *Can. J. Chem.*, 1988, 66, 45.
- Agelas mauritiana*; agelasimine A and B; T. Nakatsu, D. J. Faulkner, G. K. Matsumoto, and J. Clardy, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 935.
- Agelas nakamurai*; agelasidine A (synthesis); Y. Ichikawa, T. Kashiwagi, and N. Urano, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1989, 987.
- Agelas nakamurai*; agelasidine A; H. Nakamura, H. Wu, J. Kobayashi, Y. Ohizumi, Y. Hirata, T. Higashijima, and T. Miyazawa, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 24, 4105.
- Agelas nakamurai*; agelasidine A; R. J. Capon and D. J. Faulkner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 1819.
- Agelas nakamurai*; agelasidine B and C; H. Nakamura, H.-M. Wu, J. Kobayashi, M. Kobayashi, Y. Ohizumi, and Y. Hirata, *J. Org. Chem.*, 1985, 50, 2494.
- Agelas nakamurai*; agelasidine B and C; R. J. Capon and D. J. Faulkner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 1819.
- Agelas nakamurai*; agelasidine C (synthesis); K. Asao, H. Iio, and T. Tokoroyama, *Chem. Lett.*, 1989, 1813.
- Agelas nakamurai*; agelasine A-D; H. Nakamura, H. Wu, Y. Ohizumi, and Y. Hirata, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 2989.
- Agelas nakamurai*; agelasine B (synthesis); H. Iio, K. Asao, and T. Tokoroyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985, 774.

- Agelas nakamura; agelasines A and E; H. Wu, H. Nakamura, J. Kobayashi, Y. Ohizumi, and Y. Horata, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 3719.
- Agelas nakamura; agelasines A and E; R. J. Capon and D. J. Faulkner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 1819.
- Agelas nakamura; H.-M. Wu, H. Nakamura, J. Kobayashi, M. Kobayashi, Y. Ohizumi, and Y. Hirata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1986, 59, 2495.
- Agelas oroides; 4,5-dibromopyrroles; S. Forenza, L. Minale, R. Riccio, and E. Fattorusso, *Chem. Commun.*, 1971, 1129.
- Agelas oroides; oroidin (synthesis); G. de Nanteuil, A. Ahond, C. Poupat, O. Thoison, and P. Potier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1987, 813.
- Agelas oroides; oroidin; S. Forenza, L. Minale, R. Riccio, and R. Fattorusso, *Chem. Commun.*, 1971, 1129.
- Agelas sceptrum; sceptrin; R. P. Walker, D. J. Faulkner, D. Van Engen, and J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 6772.
- Agelas sp.; (+)-ageline A; K. Asao, H. Iio, and T. Tokoroyama, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 6401.
- Agelas sp.; agelasidine A (synthesis); Y. Ichikawa, *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 4957.
- Agelas sp.; agelasidine-A; H. Nakamura, H. Wu, J. Kobayashi, Y. Ohizumi, Y. Hirata, T. Higashijima, and T. Miyazawa, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 24, 4105.
- Agelas sp.; dibromoagelaspongins; S. A. Fedoreyev, S. G. Ilyin, N. K. Utkina, O. B. Maximov, M. V. Reshetnyak, M. Y. Antipin, and Y. T. Struchkov, *Tetrahedron*, 1989, 45, 3487.
- Agelas sp.; diterpenes; R. J. Capon and D. J. Faulkner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 1819.
- Agelas sp.; guanimide; M. F. Stempien, Jr., R. F. Nigrelli, and J. S. Chib, 164th A.C.S. Meeting, Abstracts, 1972, MEDI 21.
- Agelas sp.; keramadine; H. Nakamura, Y. Ohizumi, J. Kobayashi, and Y. Hirata, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 2475.
- Amphimedon sp.; 7,20-di-isocyanodociane (synthesis); E. J. Corey and P. A. Magriotis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 287.
- Amphimedon sp.; 7,20-di-isocyanodociane; M. J. Garson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 35.
- Amphimedon sp.; amphimedins; F. J. Schmitz, S. K. Agarwal, S. P. Gunasekera, P. G. Schmidt, and J. N. Shoolery, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 4835.
- Amphimedon sp.; amphimedins (synthesis); R. H. Prager, and C. Tsopelas, *Heterocycles*, 1989, 29, 847.
- Amphimedon sp.; amphimedins (synthesis); A. M. Echavarren and J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 4051.
- Amphimedon sp.; diterpene isocyanides; R. Kazlauskas, P. T. Murphy, R. J. Wells, and J. F. Blount, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21, 315.
- Amphimedon sp.; isocyanide; M. J. Garson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 35.
- Anthoracuata graceae; anthosterones A and B; M. Tischler, S. W. Ayer, R. J. Andersen, J. F. Mitchell, and J. Clardy, *Can. J. Chem.*, 1988, 66, 1173.
- Aplysilla glacialis; glaciolide; M. Tischer and R. J. Andersen, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 5717.

- Aplysilla polyraphis*; polyraphins A-D; S. C. Bobzin and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.*, 1989, 54, 3902.
- Aplysilla rosea*; aplysillin; R. Kazlauskas, P. T. Murphy, R. J. Wells, and J. J. Daly, *Tetrahedron Lett.*, 1979, 903.
- Aplysilla rosea*; spongian der.; P. Karuso and W. C. Taylor, *Aust. J. Chem.*, 1986, 39, 1629.
- Aplysilla* sp.; 6a,7a,17b-trihydroxy-15b-17-oxidospongian-16-one-7-butyrate; T. F. Molinski and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.*, 1986, 51, 1144.
- Aplysilla* sp.; aplyroseol 3; T. F. Molinski and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.*, 1986, 51, 1144.
- Aplysilla sulphurea*; aplysulphurin; P. Karuso, B. W. Skelton, W. C. Taylor, and A.H. White, *Aust. J. Chem.*, 1984, 37, 1081.
- Aplysina aerophoba*; aerophobin 1 and 2; G. Cimino, G. Sodano, R. Self, and R. G. Fenwick, *Gazz. Chim. Ital.*, 1984, 114, 533.
- Aplysina aerophoba*; aerophobin 1, aerothionin, homoaerothionin (synthesis); S. Nishiyama and S. Yamamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1986, 58, 3453.
- Aplysina aerophoba*; aerophysinin-1, isofistularin-3, aerophobins 1 and 2; G. Cimino, S. De Rosa, S. De Stefano, R. Self, and G. Sodano, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 24, 3029.
- Aplysina aerophoba*; aplysinadiene, oxazolidinone; M. Norte, M. L. Rodriguez, J. J. Fernandez, L. Eguren, and D. M. Estrada, *Tetrahedron*, 1988, 44, 4973.
- Aplysina aerophoba*; aplysinadiene; M. Norte and J. J. Fernandez, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 1693.
- Aplysina cavernicola* (*Verongia cavernicola*); bromotyrosine der.; M. D'Ambrosio, A. Guerriero, and F. Pietra, *Helv. Chim. Acta*, 1984, 67, 1484.
- Aplysina cavernicola* (*Verongia cavernicola*); bromotyrosine der.; A. Guerriero, M. D'Ambrosio, P. Traldi, and F. Pietra, *Naturwissenschaften*, 1984, 71, 425.
- Aplysina cavernicola*; 7-bromocavernicolenone, 7-chlorocavernicolenone, N-carbamoylpyrrolidine; M. D'Ambrosio, C. Mealli, A. Guerriero, and F. Pietra, *Helv. Chim. Acta*, 1985, 68, 1453.
- Aplysina cavernicola*; 7-bromocavernicolenone, 7-chlorocavernicolenone, N-carbamoylpyrrolidine; M. D'Ambrosio, A. Guerriero, and F. Pietra, *Comp. Biochem. Physiol.*, B, 1986, 83, 309.
- Aplysina cavernicola*; cavernicolins 1 and 2; M. D'Ambrosio, A. Guerriero, P. Traldi, and F. Pietra, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 23, 4403.
- Aplysina cavernicola*; dichloro verongidaquinol; M. D'Ambrosio, A. Guerriero, R. De Clauser, G. De Stanchina, and F. Pietra, *Experientia*, 1983, 39, 1091.
- Aplysina fistularis*; A. A. Tymiak and K. L. Rinehart, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 6763.
- Aplysina fistularis*; aerothionin, homoaerothionin (synthesis); S. Nishiyama and S. Yamamura, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 24, 3351.
- Aplysina fistularis*; aerothionin; J. A. McMillan, I. C. Paul, Y. M. Goo, K. L. Rinehart, Jr., W. C. Krueger, and L. M. Pschigoda, *Tetrahedron Lett.*, 1981, 22, 39.
- Aplysina fistularis*; fistularin 1-3; Y. Gopichand and F. J. Schmitz, *Tetrahedron Lett.*, 1979, 3921.
- Aplysina fistularis*; J. E. Thompson, K. D. Barrow, and D. J. Faulkner, *Acta Zool. (Stockholm)*, 1983, 64, 199.

- Aplysina laevis*; dibromonitriles; R. J. Capon and J. K. MacLeod, *Aust. J. Chem.*, 1987, 40, 341.
- Aplysina* sp.; aplysamines 1 and 2; R. Xynas and R. J. Capon, *Aust. J. Chem.*, 1989, 42, 1472.
- Aplysina* sp., *Ianthella* sp.; oxazolidinone; D. B. Borders, G. O. Morton, and E. R. Wetzel, *Tetrahedron Lett.*, 1974, 2709.
- Aplysina* sp., *Ianthella* sp.; oxazolidinone; T. N. Makarieva, V. A. Stonik, P. Alcolado, and G. B. Elyakov, *Comp. Biochem. Physiol.*, 1981, 68, 481.
- Asteropus sarasinusum*; sarasinosides A1-C1; I. Kitagawa, M. Kobayashi, Y. Okamoto, M. Yoshikawa, and Y. Hamamoto, *Chem. Pharm. Bull.*, 1987, 35, 5036.
- Asteropus* sp.; pouosides A-E; M. B. Ksebati, F. J. Schmitz, and S. P. Gunasekera, *J. Org. Chem.*, 1988, 53, 3917.
- Asteropus* sp.; sarasinoside A1; F. J. Schmitz, M. B. Ksebati, S. P. Gunasekera, and S. Agarwal, *J. Org. Chem.*, 1988, 53, 5941.
- Axinella agnata*; agnatasterones A and B; G. Guella and F. Pietra, *Helv. Chim. Acta*, 1988, 71, 62.
- Axinella cannabina*; acanthellin; P. Ciminiello, E. Fattorusso, S. Magno, and L. Mayol, *J. Org. Chem.*, 1984, 49, 3949.
- Axinella cannabina*; acanthellin; P. Ciminiello, E. Fattorusso, S. Magno, and L. Mayol, *J. Nat. Prod.*, 1985, 48, 64.
- Axinella cannabina*; axamide 1, axisonitrile 1 (synthesis); E. Piers and B. W. A. Yeung, *Can. J. Chem.*, 1986, 64, 2475.
- Axinella cannabina*; axamide 1, axisonitrile 1; F. Cafieri, E. Fattorusso, S. Magno, C. Santacroce, and D. Sica, *Tetrahedron*, 1973, 29, 4259.
- Axinella cannabina*; axisonitrile-2; E. Fattorusso, S. Magno, L. Mayol, C. Santacroce, and D. Sica, *Tetrahedron*, 1974, 30, 3911.
- Axinella cannabina*; axisonitrile-4, axisothiocyanate-4, axamide-4; A. Lengo, L. Mayol, and C. Santacroce, *Experientia*, 1977, 33, 11.
- Axinella cannabina*; axisonitrile-1, axamide-1 (synthesis); E. Piers, B. W. A. Yeung, and S. J. Rettig, *Tetrahedron*, 1987, 43, 5521.
- Axinella cannabina*; axisonitrile-1, axamide-1; E. Fattorusso, S. Magno, L. Mayol, C. Santacroce, and D. Sica, *Tetrahedron*, 1975, 31, 269.
- Axinella cannabina*; axisonitrile-1, axamide-1; F. Cafieri, E. Fattorusso, S. Magno, C. Santacroce, and D. Sica, *Tetrahedron*, 1973, 29, 4259.
- Axinella cannabina*; axisonitrile-1, axamide-1; M. Adinolfi, L. De Napoli, B. Di Blasio, A. Lengo, C. Pedone, and C. Santacroce, *Tetrahedron Lett.*, 1977, 2815.
- Axinella cannabina*; axisonitrile-4; A. Lengo, L. Mayol, and C. Santacroce, *Experientia*, 1977, 33, 11.
- Axinella cannabina*; axisonitrile-4 (synthesis); D. J. Hart and C.-S. Lai, *SYNLETT*, 1989, 49.
- Axinella cannabina*; axisothiocyanate; B. Di Blasio, E. Fattorusso, S. Magno, L. Mayol, C. Pedone, C. Santacroce, and D. Sica, *Tetrahedron*, 1976, 32, 473.



- Axinella cannabina*; axisocyanate-2; E. Fattorusso, S. Magno, L. Mayol, C. Santacroce, and D. Sica, *Tetrahedron*, 1975, 31, 269.
- Axinella cannabina*; axisocyanate-3; B. Di Blasio, E. Fattorusso, S. Magno, L. Mayol, C. Pedone, C. Santacroce, and D. Sica, *Tetrahedron*, 1976, 32, 473.
- Axinella cannabina*; isothiocyanate; F. Cafieri, E. Fattorusso, S. Magno, C. Santacroce, and D. Sica, *Tetrahedron*, 1973, 29, 4259.
- Axinella cannabina*; axisothiocyanate; E. Fattorusso, S. Magno, L. Mayol, C. Santacroce, and D. Sica, *Tetrahedron*, 1975, 31, 269.
- Axinella cannabina*; isocyanide; P. Ciminiello, E. Fattorusso, S. Magno, and L. Mayol, *Experientia*, 1986, 42, 625.
- Axinella cannabina*; palustrol; J. C. Braekman, D. Daloz, F. Deneubourg, J. Huysecom, and G. Vandevyver, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1987, 96, 539.
- Axinella cannabina*; P. Ciminiello, E. Fattorusso, S. Magno, and L. Mayol, *Can. J. Chem.*, 1987, 65, 518.
- Axinella* sp.; isocyanide and isothiocyanate; J. E. Thompson, R. P. Walker, S. J. Wratten, and D. J. Faulkner, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 38, 1865.
- Axinella verrucosa* and *Acanthella aurantiaca*; oroidine der.; G. Cimino, S. De Rosa, S. De Stefano, L. Mazzarella, R. Puliti, and G. Sodano, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 23, 767.
- Axinyssa* sp.; 5-isothiocyanate pupukeanane; A. H. Marcus, T. F. Molinski, E. Fahy, D. J. Faulkner, C. Xu, and J. Clardy, *J. Org. Chem.*, 1989, 54, 5184.
- Batzella* sp.; batzellins A-C; S. Sakemi, H. H. Sun, C. W. Jefford, and G. Bernardinelli, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 2517.
- Cacospongia mollior*; cacospongionolide; S. De Rosa, S. De Stefano, and N. Zavodnik, *J. Org. Chem.*, 1988, 53, 5020.
- Cacospongia mollior*; furoscalarol; F. Cafieri, L. De Napoli, E. Fattorusso, C. Santacroce, and D. Sica, *Gazz. Chim. Ital.*, 1977, 107, 71; G. Cimino, F. Cafieri, L. De Napoli, and E. Fattorusso, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 2041.
- Cacospongia mollior*; molliorin-a; F. Cafieri, L. De Napoli, E. Fattorusso, C. Santacroce, and D. Sica, *Tetrahedron Lett.*, 1977, 477.
- Cacospongia mollior*; molliorin-b; F. Cafieri, L. De Napoli, E. Fattorusso, and C. Santacroce, *Experientia*, 1977, 33, 994.
- Cacospongia mollior*; molliorin-c; F. Cafieri, L. De Napoli, A. Lengo, and C. Santacroce, *Experientia*, 1978, 34, 300.
- Cacospongia mollior*; deoxyscalarin; G. Cimino, S. De Stefano, and L. Minale, *Experientia*, 1973, 29, 934; *ibid.* 1974, 30, 846.
- Cacospongia scalaris*; cacospongione A (synthesis); G. Cimino, S. De Stefano, L. Minale, and E. Fattorusso, *Tetrahedron*, 1971, 27, 4673.
- Cacospongia scalaris*; cacospongione A, cacospongione B; G. Guella, P. Amade, and F. Pietra, *Helv. Chim. Acta*, 1986, 69, 726.
- Cacospongia scalaris*; furanosesterterpenes; N. Fusetani, Y. Kato, S. Matsunaga, and K. Hashimoto, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 4941.

- Cacospongia scalaris*; scalarial, desacetylscalarial, heteronemin; F. Yasuda and H. Tada, *Experientia*, 1981, 37, 110.
- Cacospongia scalaris*; scalarin; E. Fattorusso, S. Magno, C. Santacroce, and D. Sica, *Tetrahedron*, 1972, 28, 5993.
- Cacospongia* sp.; 12-epideoxoscalarin; G. Cimino, S. De Stefano, L. Minale, and E. Trivellone, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1977, 1587.
- Cacospongia* sp.; brominated geranyl hydroquinones; M. J. Garson, D. C. Manker, K. E. Maxwell, B. W. Skelton, and A. H. White, *Aust. J. Chem.*, 1989, 42, 611.
- Cadlina luteomarginata*; epipolasin A; J. E. Thompson, R. P. Walker, S. J. Wratten, and D. J. Faulkner, *Tetrahedron*, 1982, 38, 1865.
- Carteriospongia* sp.; bishomoscalrin; K. D. Croft, E. L. Ghisalberti, B. W. Skelton, and A. H. White, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1983, 155.
- Carteriospongia* (*Phyllospongia dendyi*); furodendin; R. Kazlauskas, P. T. Murphy, and R. J. Wells, *Experientia*, 1980, 36, 814.
- Carteriospongia* (*Phyllospongia*) *foliascens*; hexa- and pentabromodiphenol; B. Carte and D. J. Faulkner, *Tetrahedron Lett.*, 1981, 37, 2335.
- Carteriospongia* cf. *foliascens* (*Phyllospongia dendyi*); methyl ketones; R. Kazlauskas, P. T. Murphy, R. J. Wells, and J. J. Daly, *Aust. J. Chem.*, 1980, 33, 1783.
- Carteriospongia flabellifera*; 12,13-didehydrofurospingon-1, homosesterterpen; F. J. Schmitz and J. C. Chang, *J. Nat. Prod.*, 1988, 51, 745.
- Carteriospongia foliascens*; 20,24-dimethyl-25-norscalaranes; R. J. Quinn and D. J. Tucker, *Aust. J. Chem.*, 1989, 42, 751.
- Carteriospongia foliascens*; bis-homo-sesterterpenes; J. C. Braekman, D. Dalozé, M. Kaisin, and B. Moussiaux, *Tetrahedron*, 1985, 41, 4603.
- Carteriospongia foliascens*; bis-homo-sesterterpenes; J. C. Braekman, D. Dalozé, M. Kaisin, and B. Moussiaux, *Tetrahedron*, 1986, 42, 445.
- Chelonaplysilla violacea*; aplyviolene; J. S. Buckleton, P. R. Bergquist, R. C. Cambie, G. R. Clark, P. Karuso, and C. E. F. Rickard, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 1986, 42, 1846.
- Chondrilla nucula*; (5Z,9Z)-hexadeca-5,9-dienoic acid; N. M. Carballeira and L. Maldonado, *Lipids*, 1986, 21, 470.
- Chondrilla* sp.; chondrillin; R. J. Wells, *Tetrahedron Lett.*, 1976, 2637.
- Chondrosia collectrix*; L. Minale, G. Cimino, S. De Stefano, and G. Sodano, *Fortschr. Chem. Org. Naturst.*, 1976, 33, 1.
- Chondrosia collectrix*; tetrahydrofuran der.; D. B. Stierle and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.*, 1979, 44, 964.
- Ciocalypta* sp.; 7-aminobisabolene der.; N. K. Gulavita, E. D. de Silva, M. R. Hagadone, P. Karuso, P. J. Scheuer, G. D. van Duyne, and J. Clardy, *J. Org. Chem.*, 1987, 51, 5136.
- Ciocalypta* sp.; isocyanoneopupukeanane; P. Karuso, A. Poiner, and P. J. Scheuer, *J. Org. Chem.*, 1989, 54, 2095.

- Clathrina pyramida*; 5-thio-D-mannose; R. J. Capon and J. K. MacLeod, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 1200.
- Clathrina clathrus*; clathridine zinc complex; P. Ciminiello, E. Fattorusso, S. Magno, and A. Mangoni, *Tetrahedron*, 1989, 45, 3873.
- Cleonaplysilla violacea*; aplyviolene, aplyviolacene; T. W. Hambley, A. Poiner, and W. C. Taylor, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 3281.
- Cleonaplysilla violacea*; aplyviolene; B. Sullivan and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.*, 1984, 49, 3204.
- Cliona caribboea*; plumericin; G. E. Martin, R. Sanduja, and M. Alam, *J. Org. Chem.*, 1985, 50, 2383.
- Cliona celata*; clionamide; R. J. Andersen and R. J. Stonard, *Can J. Chem.*, 1979, 57, 2325.
- Cliona celata*; hexa-acetylcelenamide, tetra-acetylclionamide (synthesis); U. Schmidt and J. Wild, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1984, 23, 991.
- Cliona celata*; hexa-acetylcelenamide, tetra-acetylclionamide (synthesis); U. Schmidt, A. Lieberknecht, H. Griesser, and H. Bokens, *Liebigs Ann. Chem.*, 1985, 785.
- Cliona celata*; hexa-acetylcelenamides A and B; R. J. Stonard and R. J. Andersen, *J. Org. Chem.*, 1980, 45, 3687.
- Cliona celata*; penta-acetylcelenamide C and nona-acetylcelenamide D; R. J. Stonard and R. J. Andersen, *Can. J. Chem.*, 1980, 58, 2121.
- Cliona celata*; tetra-acetylclionamide; R. J. Andersen, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 2541.
- Corallistes fulvodesmus*; corallistine, 1-methylpteridine-2,4-dione; C. Debitus, M. Cesario, J. Guilhem, C. Pascard, and M. Pais, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 1535.
- Corallistes* sp.; corallistin A; M. D'Ambrosio, A. Guerriero, C. Debitus, O. Ribes, B. Richer de Forges, and F. Pietra, *Helv. Chim. Acta*, 1989, 72, 1451.
- Coscinoderma* sp.; suvanine; L. V. Manes, P. Crews, M. R. Kernan, D. J. Faulkner, F. R. Fronczek, and R. D. Gandour, *J. Org. Chem.*, 1988, 53, 570.
- Coscinoderma* sp.; suvanine; L. V. Manes, S. Naylor, P. Crews, and G. J. Bakus, *J. Org. Chem.*, 1985, 50, 284.
- Cribrochalina dura*; duryne (synthesis); V. H. Deshpande, B. K. Upadhye, and R. D. Warkharkar, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 1991.
- Cribrochalina dura*; duryne; A. E. Wright, O. J. McConnell, S. Kohmoto, M. S. Lui, W. Thompson, and K. M. Snader, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 1377.
- Dactylospongia* sp.; dactyloceratin A and C; H. Nakamura, S. Deng, J. Kobayashi, Y. Ohizumi, and Y. Hirata, *Tetrahedron*, 1986, 42, 4197.
- Dactylospongia* sp.; dactylospongenine A-C; D. M. Kushlan, D. J. Faulkner, L. Parkanyi, and J. Clardy, *Tetrahedron*, 1989, 45, 3307.
- Darwinella oxeata*; 13,17-cyclo-pheophorbide; P. Karuso, P. R. Bergquist, J. S. Buckleton, R. C. Cambie, G. R. Clark, and C. E. F. Rickard, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 2177.
- Darwinella* sp.; ambliofuran; R. P. Walker and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.*, 1981, 46, 1098.

- Darwinella sp.; aplysulphurin; P. Karuso, B. W. Skelton, W. C. Taylor, and A. H. White, *Aust. J. Chem.*, 1984, 37, 1081.
- Darwinella sp.; P. Karuso, P. R. Bergquist, R. C. Cambie, J. S. Buckleton, G. R. Clark, and C. E. F. Rickard, *Aust. J. Chem.*, 1986, 39, 1643.
- Dasychalina cyathina; adenosine and 2'-deoxyadenosine; A. J. Weinheimer, C. W. J. Chang, J. A. Matson, and P. N. Kaul, *Lloydia*, 1978, 41, 488.
- Dendrilla membranosa; 4,5,8-trihydroxyquinoline-2-carboxylic acid; T. F. Molinski and D. J. Faulkner, *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 2137.
- Dendrilla membranosa; 9,11-dihydrogracilin A, membranolide; T. F. Molinski and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.*, 1987, 52, 296.
- Dendrilla sp.; norrisolide; J. E. Hochlowski, D. J. Faulkner, G. K. Matsumoto, and J. Clardy, *J. Org. Chem.*, 1983, 48, 1141.
- Dendrilla sp.; 1-bromo-8-ketoambliol acetate, dendrillolides A-C; B. Sullivan and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.*, 1984, 49, 3204.
- Dendrilla sp.; denrillolide A; B. J. Sullivan and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.*, 1984, 49, 3204.
- Dendrilla sp.; denrillolide A; T. F. Molinski, D. J. Faulkner, C.-H. He, G. D. Van Duyne, and J. Clardy, *J. Org. Chem.*, 1986, 51, 4564.
- Dendrilla sp.; denrillolide B, D, and E, 12-desacetoxypolyraphin A, 12-deacetoxyszahamin; S. C. Bobzin and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.*, 1989, 54, 5727.
- Dercitus sp.; 1,1-dimethyl-5,6-dihydroxyindolinium chloride; S. Kohmoto, O. J. McConnell, and A. Wright, *Experientia*, 1988, 44, 85.
- Dercitus sp.; cyclodercitin and dercitin; G. P. Gunawardana, S. Kohmoto, S. P. Gunasekera, O. J. McConnell, and F. E. Koehn, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 4856.
- Dercitus sp.; dercitin; G. P. Gunawardana, S. Kohmoto, S. P. Gunasekera, O. J. McConnell, and F. E. Koehn, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 4856.
- Dercitus sp.; aplysinopsin der.; P. Djura and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.*, 1980, 45, 735.
- Dercitus sp.; methylaplysinopsin (bioactivity); J. Baird-lambert, J. F. Marwood, L. P. Davies, and K. M. Taylor, *Life Sci.*, 1980, 26, 1069.
- Dictyodendrilla carvernosa; pallescensone; R. C. Cambie, P. A. Craw, P. R. Bergquist, and P. Karuso, *J. Nat. Prod.*, 1987, 50, 948.
- Dictyodendrilla sp.; dictyodendrillolide; R. C. Cambie, P. R. Bergquist, and P. Karuso, *J. Nat. Prod.*, 1988, 51, 1014.
- Dictyonella incisa; (22E)-cholesta-4,6,8(14),22-tetraen-3-one; P. Ciminiello, E. Fattoruso, S. Magno, A. Mangoni, and M. Pansini, *J. Nat. Prod.*, 1989, 52, 1331.
- Didiscus flavus; curcuphenol; A. E. Wright, S. A. Pomponi, O. J. McConnell, S. Kohmoto, and P. J. McCarthy, *J. Nat. Prod.*, 1987, 50, 976.
- Didiscus sp.; acyclic diterpenes; B. N. Ravi and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.*, 1979, 44, 968.
- Discodermia calyx; calyculin A; Y. Kato, N. Fusetani, S. Matsunaga, K. Hashimoto, and K. Koseki, *J. Org. Chem.*, 1988, 53, 3930.

- Discodermia calyx*; calyculins A-D; Y. Kato, N. Fusetani, S. Matsunaga, K. Hashimoto, S. Fujita, and T. Furuya, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 2780.
- Discodermia kiiensis*; discodemins A-D; S. Matsunaga, N. Fusetani, and S. Konosu, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 855.
- Discodermia kiiensis*; discodermin A; S. Matsunaga, N. Fusetani, and S. Konosu, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 5165.
- Discodermia kiiensis*; discodermin A; S. Matsunaga, N. Fusetani, and S. Konosu, *J. Nat. Prod.*, 1985, 48, 236.
- Dragmacidon* sp.; dragamacidon; S. Kohmoto, Y. Kashman, O. J. McConnell, K. L. Rinehart, Jr., A. Wright, and F. Koehn, *J. Org. Chem.*, 1988, 53, 3116.
- Dysidea amblia*; ambliofuran; M. Nishizawa, H. Yamada, and Y. Hayashi, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 187.
- Dysidea amblia*; ambliol A and B, dehydroambliol-A, ambliolide; R. P. Walker, and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.*, 1981, 46, 1098.
- Dysidea amblia*; ambliol B; E. Piers and P. C. Marais, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 1222.
- Dysidea amblia*; pallescensin A, pallescensolide, ambliol C, amblio furan; R. P. Walker and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.*, 1981, 46, 1098.
- Dysidea amblia*; pallescensin A, pallescensolide, ambliol C, amblio furan; R. P. Walker, R. M. Rosser, D. J. Faulkner, L. S. Bass, C.-H. He, and J. Clardy, *J. Org. Chem.*, 1984, 49, 5160.
- Dysidea arenaria*; arenarol and arenarone; F. J. Schmitz, V. Lakshmi, D. R. Powell, and D van der Helm, *J. Org. Chem.*, 1984, 49, 241.
- Dysidea avara*; avarol; L. Minale, R. Riccio, and G. Sodano, *Tetrahedron Lett.*, 1974, 3401.
- Dysidea avara*; avarol; S. De Rosa, L. inale, R. Riccio, and G. Sodano, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1976, 1408.
- Dysidea avara*; avarol monoacetate; A. Crispino, A. De Giulio, S. De Rosa, and G. Strazzullo, *J. Nat. Prod.*, 1989, 52, 646.
- Dysidea avara*; avarol, avarone; L. Minale, R. Riccio, and G. Sodano, *Tetrahedron Lett.*, 1974, 3401.
- Dysidea avara*; avarol, avarone; P. S. Sarin, D. Sun, A. Thornton, and W. E. G. Mu'ller, *JNCI, J. Natl. Cancer Inst.*, 1987, 78, 663.
- Dysidea avara*; thiofurodysin; R. J. Capon and J. K. MacLeod, *J. Nat. Prod.*, 1987, 50, 1136.
- Dysidea etheria*; nakafuran 8; J. H. Cardellina II, and D. E. Barnekow, *J. Org. Chem.*, 1988, 53, 882.
- Dysidea etheria* polyhydroxylated sterols; R. R. West and J. H. Cardellina, II, *J. Org. Chem.*, 1988, 53, 2782.
- Dysidea etheria*, *Ulosa ruetzleri*; indoles; J. H. Cardellina, II, D. Nigh, and B. C. van Wagenen, *J. Nat. Prod.*, 1986, 49, 1065.
- Dysidea etheria*; 5-acetoxynakafuran 8, 5-hydroxynakafuran 8, 5-ketonakafuran 8; J. H. Cardellina, II, and D. E. Barnekow, *J. Org. Chem.*, 1988, 53, 882.
- Dysidea etheria*; dysetherin; T. J. Schram and J. H. Cardellina, II, *J. Org. Chem.*, 1985, 50, 4155.

- Dysidea etheria; ent-furodysin, furodysin and furodysin lactone; S. H. Grode and J. H. Cardellina, II, J. Nat. Prod., 1984, 47, 76.
- Dysidea etheria; polyhydroxylate sterols; R. R. West and J. H. Cardellina, II, J. Org. Chem., 1989, 54, 3234.
- Dysidea etheria; tuphabutenolide; G. Guella, I. Mancini, A. Guerriero, and F. Pietra, Helv. Chim. Acta, 1985, 68, 1276.
- Dysidea fragilis; (-)-upial; G. Schulte, P. J. Scheuer, and O. J. McConnell, J. Org. Chem., 1980, 45, 552.
- Dysidea fragilis; dysidazirine; T. F. Molinski and C. M. Ireland, J. Org. Chem., 1988, 53, 2103.
- Dysidea fragilis; nakafuran 8 and 9; G. Schulte, P. J. Scheuer, and O. J. McConnell, Helv. Chim. Acta, 1980, 63, 2159.
- Dysidea fragilis; nakafuran 9 (synthesis); S. P. Tanis and P. M. Harrington, J. Org. Chem., 1985, 50, 3988.
- Dysidea fragilis; nakafuran 9; G. Schulte, P. J. Scheuer, and O. J. McConnell, Helv. Chim. Acta, 1980, 63, 2159.
- Dysidea fragilis; penlanfuran; G. Guella, A. Guerriero, P. Traldi, and F. Pietra, Tetrahedron Lett., 1983, 24, 3897.
- Dysidea fragilis; sesquiterpene furan; G. Guella, A. Guerriero, and F. Pietra, Helv. Chim. Acta, 1985, 68, 39.
- Dysidea fragilis; (-)-upial (synthesis); M. J. Taschner and A. Shahripour, J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 5570,
- Dysidea herbacea; brominated compds.; G. M. Sharma and B. Vig, Tetrahedron Lett., 1972, 1715.
- Dysidea hercacea; (+)demethyldysidenin, (-)demethylisodysidenin (synthesis); S. E. de Laszlo and P. G. Williard, J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 199.
- Dysidea hercacea; (+)demethyldysidenin, (-)demethylisodysidenin; K. L. Erickson and R. J. Wells, Aust. J. Chem., 1982, 35, 31.
- Dysidea herbacea; (+)euryfuran (synthesis); T. Nakano, M. A. Maillo, and A. Rojas, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1987, 2137.
- Dysidea herbacea; (+)euryfuran; R. W. Dunlop, R. Kazlauskas, G. March, P. T. Murphy, and R. J. Wells, Aust. J. Chem., 1982, 35, 95.
- Dysidea herbacea; 2-(3,5-dibromo-2-methoxy)phenoxy-3,5-dibromoanisole; R. S. Norton and R. J. Wells, Tetrahedron Lett., 1980, 21, 3801.
- Dysidea herbacea; diketopiperazine; R. Kazlauskas, P. T. Murphy, and R. J. Wells, Tetrahedron Lett., 1978, 4945.
- Dysidea herbacea; dysidenin and isodysidenin (stereochemistry); C. Charles, J. C. Braekman, D. Dalozze, and B. Tursch, Tetrahedron Lett., 1980, 36, 2133.
- Dysidea herbacea; dysidenin and isodysidenin (stereochemistry); J. E. Biskupiak and C. M. Ireland, Tetrahedron Lett., 1984, 25, 2935.
- Dysidea herbacea; dysidenin and isodysidenin der.; K. L. Erickson and R. J. Wells, Aust. J. Chem., 1982, 35, 31.
- Dysidea herbacea; hexachlorinated dysidenin; R. Kazlauskas, R. O. Lidgard, R. J. Wells, and W. Vetter, Tetrahedron Lett., 1977, 3183.

- Dysidea herbacea; isodysidenin; C. Charles, J. C. Braekman, D. Dalozze, B. Tursch, and R. Karlsson, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 1519.
- Dysidea herbacea; dysidin (synthesis); P. G. Williard and S. E. de Laszlo, *J. Org. Chem.*, 1984, 49, 3489.
- Dysidea herbacea; dysidin; W. Hofheinz and W. E. Oberhan'sli, *Helv. Chim. Acta*, 1977, 60, 660.
- Dysidea herbacea; (+)euryfuran (synthesis); M. Corte's, I. Razmillc, and J. Lo'pez, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1987, 96, 631.
- Dysidea herbacea; euryfuran (synthesis); J. A. Hueso-Rodriguez and B. Rodriguez, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 859.
- Dysidea herbacea; furodysin der., furodysin der., sesquiterpene furan, euryfuran; R. W. Dunlop, R. Kazlauskas, G. March, P. T. Murphy, and R. J. Wells, *Aust. J. Chem.*, 1982, 35, 95.
- Dysidea herbacea; furospongolide; Y. Kashman and M. Zviely, *Experientia*, 1980, 36, 1279.
- Dysidea herbacea; herbacin; N. S. Sarma, M. Rambabu, A. S. R. Anjaneyulu, C. B. S. Rao, and I. Saito, *Indian J. Chem., Sect. B*, 1986, 25, 1001.
- Dysidea herbacea; herbadysidolide and herbasolide; C. Charles, J. C. Braekman, D. Dalozze, B. Tursch, J. P. Declercq, G. Germain, and M. Van Meerssche, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1978, 87, 481.
- Dysidea herbacea; herbadysidolide; C. Charles, J. C. Braekman, D. Dalozze, B. Tursch, J.-P. Declercq, G. Germain, and M. van Meerssche, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1978, 87, 481.
- Dysidea herbacea; herbasterol; R. J. Capon and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.*, 1985, 50, 4771.
- Dysidea herbacea; scaldardysin A-B, scalarherbacin A-B, acetates of scalarherbacin A-B; Y. Kashman and M. Zviely, *Tetrahedron Lett.*, 1979, 3879.
- Dysidea herbacea; spirodysin; R. Kazlauskas, P. T. Murphy, and R. J. Wells, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 4949.
- Dysidea herbacea; tetra- and pentabromodiphenol; R. S. Norton, K. D. Croft, and R. J. Wells, *Tetrahedron Lett.*, 1981, 37, 2341.
- Dysidea herbacea; tetrabromodiphenol; G. M. Sharma, B. Vig, and P. R. Burkholder, *Food, Drugs from the Sea, Proc. Marine Technol. Soc.*, No. 307, 1969; G. M. Sharma and B. Vig, *Tetrahedron Lett.*, 1969, 1715.
- Dysidea pallescens; 6'-chlorodisidein triacetate, 6'-bromodisidein triacetate; G. Cimino, S. de Rosa, S. de Stefano, R. Puliti, G. Strazzullo, C. A. Mattia, and L. Mazzarella, *Tetrahedron*, 1987, 43, 4777.
- Dysidea pallescens; 6'-chlorodisidein triacetate, 6'-bromodisidein triacetate (synthesis); G. Cimino, P. de Luca, S. de Stefano, and L. Minale, *Tetrahedron*, 1975, 31, 271.
- Dysidea pallescens; disidein; G. Cimino, P. De Luca, S. De Stefano, and L. Minale, *Tetrahedron*, 1975, 31, 271.
- Dysidea pallescens; ent-chromazonarol; G. Cimino, S. De Stefano, and L. Minale, *Experientia*, 1975, 31, 1117.
- Dysidea pallescens; ent-chromazonarol; G. Cimino, S. De Stefano, W. Fenical, L. Minale, and J. J. Shims, *Experientia*, 1975, 31, 1250.
- Dysidea pallescens; furanosesquiterpenes; G. Cimino, S. De Stefano, A. Guerriero, and L. Minale, *Tetrahedron Lett.*, 1975, 1417.

- Dysidea pallescens*; furanosesquiterpenes; G. Cimino, S. De Stefano, A. Guerriero, and L. Minale, *Tetrahedron Lett.*, 1975, 1421, 1425..
- Dysidea pallescens*; *pallescensin A* (synthesis); D. Liotta and W. Ott, *Synth. Commun.*, 1987, 17, 1655.
- Dysidea pallescens*; (+)*pallescensin A* (synthesis); A. B. Smith, III, and R. Mewshaw, *J. Org. Chem.*, 1984, 49, 3685.
- Dysidea pallescens*; *pallescensin 1* and 2, *pallescensin A* (synthesis); T. Matsumoto and S. Usui, *Chem. Lett.*, 1978, 105.
- Dysidea pallescens*; *pallescensin E* (synthesis); R. Baker and R. J. Sims, *Tetrahedron Lett.*, 1981, 22, 161.
- Dysidea pallescens*; *pallescensin F* and *G* (synthesis); T. Matsumoto and S. Usui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1983, 56, 491.
- Dysidea* sp.; 15-acetylthioxyfurodysin lactone; B. Carte, S. Mong, B. Poehland, H. Sarau, J. W. Westley, D. J. Faulkner, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 2725.
- Dysidea* sp.; adrialyiolide; I. Mancini, G. Guella, A. Guerriero, A. Boldrin, and F. Pietra, *Helv. Chim. Acta*, 1987, 70, 2011.
- Dysidea* sp.; diterpenes; S. Carmely, M. Cojocar, Y. Loya, and Y. Kashman, *J. Org. Chem.*, 1988, 53, 4801.
- Dysidea* sp.; dysidamide; T. Gebreyesus, T. Yosief, S. Carmely, and Y. Kashman, *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 3863.
- Dysidea* sp.; dysideapalaunic acid; H. Hagiwara and H. Uda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1988, 815.
- Dysidea* sp.; furodysin, furodysin (synthesis); H. Hirota, M. Kitano, K. Komatsubara, and T. Takahashi, *Chem. Lett.*, 1987, 2079.
- Dysidea* sp.; furodysin, furodysin, thiofurodysin acetate, thiofurodysin acetate; R. Kazlauskas, P. T. Murphy, R. J. Wells, J. J. Daly, and P. Scho'nholzer, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 4951.
- Dysidea* sp.; hexaprenylhydroquinone sulphate; N. Fusetani, M. Sugano, S. Matsunaga, K. Hashimoto, H. Shikama, A. Ohta, and H. Nagano, *Experientia*, 1987, 43, 1233.
- Dysidea* sp.; polybrominated diphenylethers (synthesis); K. A. Francesconi and E. L. Ghisalberti, *Aust. J. Chem.*, 1985, 38, 1271.
- Dysidea* sp.; polyhydroxylated sterol; S. P. Gunasekera and F. J. Schmitz, *J. Org. Chem.*, 1983, 48, 885.
- Dysidea* sp.; polyhydroxylated sterol; Y. Fujimoto, T. Yamada, and N. Ikekawa, *Chem. Pharm. Bull.*, 1985, 33, 3129.
- Dysidea* sp.; shahamins A-G, macfarlandin E; T. F. Molinski, D. J. Faulkner, C.-H. He, G. D. Van Duyne, and J. Clardy, *J. Org. Chem.*, 1986, 51, 4564.
- Dysidea tupha*; (-)-furodysin (synthesis); O. Richou, V. Vaillancourt, D. J. Faulkner, and K. F. Albizati, *J. Org. Chem.*, 1989, 54, 4729.
- Dysidea tupha*; (-)-furodysin; G. Guella, I. Mancini, A. Guerriero, and F. Pietra, *Helv. Chim. Acta*, 1985, 68, 1276. O. Richou, V. Vaillancourt, D. J. Faulkner, and K. F. Albizati, *J. Org. Chem.*, 1989, 54, 4729.
- Dysidea tupha*; 11b,19-epoxycholest-6-en-3b,5a,8a,9a-tetrol; J. C. Brackman, D. Daloz, B. Moussiaux, G. Vandervyver, and R. Riccio, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1988, 97, 293.



- Dysidea tupha; ent-furodysin; R. Kazlauskas, P. T. Murphy, R. J. Wells, J. J. Daly, and P. Scho'nholzer, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 4951.
- Dysidea undulata; chromazonarol; W. Fenical, J. J. Shims, D. Squatrito, R. M. Wing, and P. Radlick, *J. Org. Chem.*, 1973, 38, 2383.
- Dysidea undulata; chromazonarol; W. Fenical and O. McConnell, *Experientia*, 1975, 31, 1004.
- Echinodictyum; 4-amino-5-bromopyrrolo[2,3-d]pyrimidine; R. Kazlauskas, P. T. Murphy, R. J. Wells, J. A. Baird-Lambert, and D. D. Jamieson, *Aust. J. Chem.*, 1983, 36, 165.
- Epipolasis kushimotoensis; epipolasin A and B, epipolasin thiourea B; H. Tada and F. Yasuda, *Chem. Pharm. Bull.*, 1985, 33, 1941.
- Epipolasis reisiwigi; (-)-reisiwigin A (synthesis); B. B. Snider and Y. Ke, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 2465.
- Epipolasis reisiwigi; reisiwigin A and B; Y. Kashman, S. Hirsch, F. Koehn, and S. Cross, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 5461.
- Epipolasis sp.; (+)curcuphenol, dehydrocurcuphenol; N. Fusetani, M. Sugano, S. Matsunaga, and K. Hashimoto, *Experientia*, 1987, 43, 1234.
- Erylus lendenfeldi; eryloside A; S. Carmely, M. Roll, Y. Loya, and Y. Kashman, *J. Nat. Prod.*, 1989, 52, 167.
- Eurypon sp.; sesquiterpenes; C. J. Barrow, J. W. Blunt, and M. H. G. Munro, *Aust. J. Chem.*, 1988, 41, 1755.
- Euryspongia sp., *Dysidea herbacea*; (+)euryfuran (synthesis); M. Corte's, I. Razmille, and J. Lo'pez, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1987, 96, 631.
- Euryspongia sp.; 15-acetylthioxyfurodysin, 15-acetylfurodysin; R. Kazlauskas, P. T. Murphy, R. J. Wells, J. J. Daly, and P. Scho'nholzer, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 4951.
- Euryspongia sp.; sesquiterpene epoxide; I. A. van Altena and D. A. Miller, *Aust. J. Chem.*, 1989, 42, 21.
- Euryspongia sp.; euryfuran, nakafuran 8 (synthesis); T. Ueyehara, M. Sugimoto, I. Suzuki, and Y. Yamamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 1841.
- Euryspongia sp.; euryfuran, nakafuran 8; J. E. Hochlowski, R. P. Walker, C. Ireland, and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.*, 1982, 47, 88.
- Euryspongia sp.; euryfuran (synthesis); S. V. Ley and M. Mahon, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1983, 1379.
- Fascalysinopsis sp.; fascalysin; D. M. Roll, C. M. Ireland, H. S. M. Lu, and J. Clardy, *J. Org. Chem.*, 1988, 53, 3276.
- Fascaplysinopsis reticulata; aplysinopsin; R. Kazlauskas, P. T. Murphy, R. J. Quinn, and R. J. Wells, *Tetrahedron Lett.*, 1977, 61.
- Fasciospongia cavernosa; cavernosine; J. C. Braekman, D. Daloz, R. Bertau, and P. Macedo de Abreu, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1982, 91, 791.
- Fasciospongia cavernosa; cavernosin (synthesis); C. W. Jefford, D. Jaggi, G. Bernardinelli, and J. Boukouvalas, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 4041.
- Fasciospongia rimosa (*Stelospongia conulata*); quinones; R. Kazlauskas, P. T. Murphy, R. G. Warren, R. J. Wells, and J. F. Blount, *Aust. J. Chem.*, 1978, 31, 2685.
- Fenestraspongia sp.; ilimaquinone, 5-epi-ilimaquinone, furospinulosin I; B. Carte', C. B. Rose, and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.*, 1985, 50, 2785.

- Ficulina ficus; ficulnic acids A and B; M. Guyot, M. Durgeat, and E. Morel, *J. Nat. prod.*, 1986, 49, 307.
- Geodia sp.; geodiamolides A and B; W. R. Chan, W. F. Tinto, P. S. Manchand, and L. J. Todaro, *J. Org. Chem.*, 1987, 52, 3091.
- Geodia baretii; 3-methylcytidine; 3-methyladenine; 3-methyl-2'-deoxycytidine; 3-methyl-2'-deoxyuridine; G. Lidgren, L. Bohlin, and C. Christophersen, *J. Nat. Prod.*, 1988, 51, 1277.
- Geodia baretii; baretin (synthesis); A. Lieberknecht and H. Griesser, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 4275.
- Geodia baretii; baretin; G. Lindgren, L. Bohlin, and J. Bergman, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 3283.
- Geodia sp.; geodiamolide B (synthesis); P. A. Grieco, and A. Pe'rez-Medrano, *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 4225.
- Geodia sp.; geodiamolide B; W. R. Chan, W. F. Tinto, P. S. Manchand, and L. J. Todaro, *J. Org. Chem.*, 1987, 52, 3091.
- Geodia sp.; geodiamolide A (synthesis); J. D. White and J. C. Amedio, Jr., *J. Org. Chem.*, 1989, 54, 736.
- Geodia sp.; geodiamolide A (synthesis); Y. Hirai, K. Yokota, H. Sakai, T. Yamazaki, and T. Momose, *Heterocycles*, 1989, 29, 1865.
- Geodia sp.; geodiamolide A; W. R. Chan, W. F. Tinto, P. S. Manchand, and L. J. Todaro, *J. Org. Chem.*, 1987, 52, 3091.
- Halichondria cf. moorei; halistanol sulphate; N. Fusetani, S. Matsunaga, and S. Konosu, *Tetrahedron Lett.*, 1981, 22, 1985.
- Halichondria melanodocia; lactams; Y. Gopichand and F. J. Schmitz, *J. Org. Chem.*, 1979, 44, 4995.
- Halichondria melanodocia; okadaic acid (synthesis); Y. Ichikawa, M. Isobe, D.-L. Bai, and T. Goto, *Tetrahedron*, 1987, 43, 4737; Y. Ichikawa, M. Isobe, and T. Goto, *ibid.*, p. 4749; Y. Ichikawa, M. Isobe, H. Masaki, T. Kawai, T. Goto, and C. Katayama, *ibid.*, p. 4759; M. Isobe, Y. Ichikawa, D.-L. Bai, H. Masaki, and T. Goto, *ibid.*, p. 4767.
- Halichondria meladocia; okadaic acid; M. Isobe, Y. Ichikawa, and T. Goto, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 963; M. Isobe, Y. Ichikawa, D. Bai, and T. Goto, *ibid.*, 1985, 26, 5203; M. Isobe, Y. Ichikawa, and T. Goto, *ibid.*, p. 5199; Y. Ichikawa, M. Isobe, and T. Goto, *ibid.*, 1984, 25, 5049; M. Isobe, Y. Ichikawa, H. Masaki, and T. Goto, *ibid.*, p. 3607.
- Halichondria melanodocia; okadaic acid; K. Tachibana, P. J. Scheuer, Y. Tsukitani, H. Kikuchi, D. Van Engen, J. Clardy, Y. Gopichand, and F. J. Schmitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 2469.
- Halichondria okadae, Halichondria meladocia; okadaic acid; M. Isobe, Y. Ichikawa, and T. Goto, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 963; M. Isobe, Y. Ichikawa, D. Bai, and T. Goto, *ibid.*, 1985, 26, 5203; M. Isobe, Y. Ichikawa, and T. Goto, *ibid.*, p. 5199; Y. Ichikawa, M. Isobe, and T. Goto, *ibid.*, 1984, 25, 5049; M. Isobe, Y. Ichikawa, H. Masaki, and T. Goto, *ibid.*, p. 3607.
- Halichondria okadae, Halichondria melanodocia; okadaic acid; K. Tachibana, P. J. Scheuer, Y. Tsukitani, H. Kikuchi, D. Van Engen, J. Clardy, Y. Gopichand, and F. J. Schmitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 2469.
- Halichondria okadae; halicholactone and neohalicholactone; H. Niwa, K. Wakamatsu, and K. Yamada, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 4543.
- Halichondria okadae; halichondrins; Y. Hirata and D. Uemura, *Pure Appl. Chem.*, 1986, 58, 701.

- Halichondria okadai; norhalichondrin; D. Uemura, K. Takahashi, T. Yamamoto, C. Katayama, J. Tanaka, Y. Okumura, and Y. Hirata, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 4796.
- Halichondria okadai; okadaic acid; K. Tachibana, P. J. Scheuer, Y. Tsukitani, H. Kikuchi, D. van Engen, J. Clardy, Y. Gopichand, and F. J. Schmitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 2469.
- Halichondria okadai, H. melanodocia; okadaic acid (synthesis); Y. Ichikawa, M. Isobe, D.-L. Bai, and T. Goto, *Tetrahedron*, 1987, 43, 4737; Y. Ichikawa, M. Isobe, and T. Goto, *ibid.*, p.4749; Y. Ichikawa, M. Isobe, H. Masaki, T. Kawai, T. Goto, and C. Katayama, *ibid.*, p. 4759; M. Isobe, Y. Ichikawa, D.-L. Bai, H. Masaki, and T. Goto, *ibid.*, p. 4767.
- Halichondria panicea; paniceain B3 and C; G. Cimino, S. De Stefano, and L. Minale, *Tetrahedron*, 1973, 29, 2565.
- Halichondria panicea; monocyclofarnesol; G. Cimino, S. De Stefano, and L. Minale, *Experientia*, 1973, 29, 1065.
- Halichondria panicea; sulphide compds; C. Christophersen, U. Anthoni, P. H. Nielson, N. Jacobsen, and O. S. Tendal, *Biochem. Syst. Ecol.*, 1989, 17, 459.
- Halichondria sp.; 7-aminobisabolene der.; B. W. Sullivan, D. J. Faulkner, K. T. Okamoto, M. H. M. Chen, and J. Clardy, *J. Org. Chem.*, 1986, 51, 5134.
- Halichondria sp.; diterpene isocyanides; T. F. Molinski, D. J. Faulkner, G. D. van Duyne, and J. Clardy, *J. Org. Chem.*, 1987, 52, 3334.
- Halichondria sp.; halichonramide; M. R. Kernan, T. F. Molinski, and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.*, 1988, 53, 5014.
- Halichondria sp.; isothiocyanate; B. J. Burrenson, C. Christopherson, and P. J. Scheuer, *Tetrahedron*, 1975, 31, 2015.
- Halichondria sp.; kabiramide B and C; M. R. Kernan and D. J. Faulkner, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 2809.
- Halichondria sp.; macrolides; M. R. Kernan, and D. J. Faulkner, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 2809.
- Halichondria sp.; isothiocyanates; H. He, D. J. Faulkner, J. S. Shumsky, K. Hong, and J. Clardy, *J. Org. Chem.*, 1989, 54, 2511.
- Halichondria sp.; sterol disulphate; T. N. Makar'eva, L. K. Shubina, A. I. Kalinovskii, and V. A. Stonik, *Khim. Prir. Soed.*, 1985, 272 [*Chem. Nat. Compd. (U.S.S.R.)*, 1985, 21, 257].
- Halichondria; b-bisabolene and hydroquinones; R. J. Capon, E. L. Ghisalberti, and P. R. Jefferies, *Aust. J. Chem.*, 1982, 35, 2583.
- Halichondriidae; sulphated sesterterpene hydroquinone, sulphated sesterterpene; M. R. Kernan and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.*, 1988, 53, 4574.
- Haliclona sp., Xestospongia sp.; manzamines A-C; R. Sakai, S. Kohmoto, T. Higa, C. W. Jefford, and G. Bernardinelli, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 5493.
- Haliclona sp., Xestospongia sp.; manzamines A-C; R. Sakai, T. Higa, C. W. Jefford, and G. Bernardinelli, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 6404.
- Haliclona sp.; manzamine C (synthesis); Y. Torisawa, A. Hashimoto, M. Nakagawa, and T. Hino, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 6549.
- Haliclona sp.; manzamine C; R. Sakai, S. Kohmoto, T. Higa, C. W. Jefford, and G. Bernardinelli, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 5493.

- Haliclona* sp.; haliclamines A and B; N. Fusetani, Y. Yasumuro, S. Matsunaga, and H. Hirota, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 6891.
- Haliclona* sp.; haliclonadiamine; E. Fahy, T. F. Molinski, M. K. Harper, B. W. Sullivan, D. J. Faulkner, L. Parkanyi, and J. Clardy, *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 3427.
- Haliclona* sp.; papuamine; B. J. Baker, P. J. Scheuer, and J. N. Shoolery, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 965.
- Haliclona*; tetrahydropyrans; R. J. Capon, E. L. Ghisalberti, and P. R. Jefferies, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 38, 1699.
- Hemimycale* sp.; ptilomycalin A; Y. Kashman, S. Hirsh, O. J. McConnell, I. Ohtani, T. Kusumi, and H. Kakisawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 8925.
- Heteronema* sp.; puupehenone and halopuupehenone; B. N. Ravi, H. P. Perzanowski, R. A. Ross, T. R. Erdman, P. J. Scheuer, J. Finer, and J. Clardy, *Pure. Appl. Chem.*, 1979, 51, 1893.
- Hexadella* sp.; hexadellins A and B; S. A. Morris and R. J. Andersen, *Can. J. Chem.*, 1989, 67, 677.
- Higginsia* sp.; tricyclic diterpene; M. P. Cassidy, E. L. Ghisalberti, P. R. Jefferies, B. W. Skelton, and A. H. White, *Aust. J. Chem.*, 1985, 38, 1187.
- Higginsia tethyoides*; carboxylic acid; E. Ayanoglu, J. M. Kornprobst, A. Aboud-Bichara, and C. Djerassi, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 24, 1111.
- Hippospongia communis*; heptaprenylhydroquinone, octaprenylhydroquinone; Y. F. Pouchus, J. F. Verbist, J. F. Baird, and K. Boukef, *J. Nat. Prod.*, 1988, 51, 188.
- Hippospongia communis*; hiposterol; A. Madaio, V. Piccialli, and D. Sica, *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 5999.
- Hippospongia communis*, *Ircinia variabilis*; 3b,5a,6b-trihydroxy- $\Delta^7$ -sterols; A. A. Akhrem, Y. N. Kashkan, and N. V. Kovganko, *Doklady Chem.*, 1989, 305, 92.
- Hippospongia communis*, *Ircinia variabilis*; 3b,5a,6b-trihydroxy- $\Delta^7$ -sterols; A. Madalo, V. Piccialli, D. Sica, and G. Corriero, *J. Nat. Prod.*, 1989, 52, 952.
- Hippospongia* cf. *metachromia*; metachromins A and B, isospongiaquinone; M. Ishibashi, Y. Ohizumi, J. Cheng, H. Nakamura, Y. Hirata, T. Sasaki, and J. Kobayashi, *J. Org. Chem.*, 1988, 53, 2855.
- Hippospongia metachromia*; ilimaquinone; P. Djura, D. B. Stierle, B. Sullivan, D. J. Faulkner, E. Arnold, and J. Clardy, *J. Org. Chem.*, 1980, 45, 1435.
- Hippospongia metachromia*; ilimaquinone; R. J. Capon and J. K. MacCleod, *J. Org. Chem.*, 1987, 52, 5059.
- Hippospongia metachromia*; ilimaquinone; R. T. Luibrand, T. R. Erdman, J. J. Vollmer, P. J. Scheuer, J. Finer, and J. Clardy, *Tetrahedron*, 1979, 35, 609.
- Hippospongia metachromia*; metachromin C; J. Kobayashi, T. Murayama, Y. Ohizumi, T. Ohta, S. Nozoe, and T. Sasaki, *J. Nat. Prod.*, 1989, 52, 1173.
- Hippospongia* sp.; hippospongin; J. Kobayashi, Y. Ohizumi, H. Nakamura, and Y. Hirata, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 2113.
- Hippospongia* sp.; okinonellin A; J. Kobayashi, Y. Ohizumi, H. Nakamura, and Y. Hirata, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 2113.
- Hippospongia* sp.; untenospongins A and B; A. Umeyama, N. Shoji, S. Arihara, Y. Ohizumi, and J. Kobayashi, *Aust. J. Chem.*, 1989, 42, 459.

- Hyatella intestinalis*; 24-acetoxy-12-deacetyl-12-epi-deoxoscalarin; P. Karuso, R. C. Cambie, B. F. Bowden, and P. R. Bergquist, *J. Nat. Prod.*, 1989, 52, 289.
- Hyatella intestinalis*; diterpenes; N. Capelle, J. C. Braekman, D. Dalozé, and B. Tursch, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1980, 89, 399.
- Hyatella intestinalis*; diterpenes; R. Kazlauskas, P. T. Murphy, R. J. Well, K. Noack, W. E. Oberhan'sli, and P. Schonholzer, *Aust. J. Chem.*, 1979, 32, 867.
- Hyatella* sp.; isolaulimalide, laulimalide; E. Qunioa, Y. Kakou, and P. Crews, *J. Org. Chem.*, 1988, 53, 3642.
- Hymeniacidon aldis; aldisin, hymenialdisine; I. Kitagawa, M. Kobayashi, K. Kitanaka, M. Kido, and Y. Koyogoku, *Chem Pharm. Bull.*, 1983, 31, 2321.
- Hymeniacidon amphilecta; 8,15-di-isocyanoamphilact-11(20)-ene; S. J. Wratten, D. J. Faulkner, K. Hirotsu, and J. Clardy, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 4345.
- Hymeniacidon amphilecta; 8,15-diisocyano-11(20)-amphilectene (synthesis); E. Piers and M. Llinas-Brunet, *J. Org. Chem.*, 1989, 54, 1483.
- Hymeniacidon amphilecta; 8,15-diisocyano-11(20)-amphilectene; S. J. Wratten, D. J. Faulkner, K. Hirotsu, and J. Clardy, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 4345.
- Hymeniacidon sanguinea; spongopurine, 1,9-dimethyl-6-imino-8-oxopurine; D. Ackermann and P. H. List, Hoppe-Seyler's *Z. Physiol. Chem.*, 1961, 323, 192.
- Hymeniacidon sanguinea; spongopurine, 1,9-dimethyl-6-imino-8-oxopurine; G. Cimino, A. de Giulio, S. de Rosa, S. de Steafno, R. Puliti, C. A. Mattia, and L. Mazzarella, *J. Nat. Prod.*, 1985, 48, 523.
- Hymeniacidon sp.; 9-isocyanopupukeanane; B. J. Burreson, P. J. Scheuer, J. S. Finer, and J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 4763.
- Hymeniacidon sp.; 9-isocyanopupukeanane; S.-L. Hsieh, C.-T. Chiu, and N.-C. Chang, *J. Org. Chem.*, 1989, 54, 3820.
- Hymeniacidon sp.; hymenin; J. Kobayashi, Y. Ohizumi, H. Nakamura, Y. Hirata, Y. Wakamatsu, and T. Miyazawa, *Experientia*, 1986, 42, 1064.
- Hymeniacidon sp.; isocyanopupukeanane; M. R. Hagadone, P. J. Scheuer, and A. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 2447.
- Hymeniacidon sp.; 2-isocyanopupukeanane (synthesis); E. J. Corey and M. Ishiguro, *Tetrahedron Lett.*, 1979, 2745.
- Hymeniacidon sp.; 9-isocyanopupukeanane; B. J. Burreson, P. J. Scheuer, J. Finer, and J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 4763.
- Hymeniacidon sp.; 9-isocyanopupukeanane (synthesis); E. J. Corey, M. Behforouz, and M. Ishiguro, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 1608; H. Yamamoto and H. L. Sham, *ibid.*, p. 1609.
- Hymeniacidon sp.; 9-isocyanopupukeanane and 2-isocyanopupukeanane; M. R. Hagadone, B. J. Burreson, P. J. Scheuer, J. S. Finer, and J. Clardy, *Helv. Chim. Acta*, 1979, 62, 2484.
- Hyrtilia erecta*; 12-epi-scaladial; G. Cimino, S. de Stefano, and A. di Luccia, *Experientia*, 1979, 35, 1277.
- Hyrtilia erecta*; 12-epi-scalarin; G. Cimino, S. de Stefano, L. Minale, and E. Trivellone, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1977, 1587.
- Hyrtilia erecta*; heteronemin; F. Yasuda and H. Tada, *Experientia*, 1981, 37, 110.

- Hyrtios erecta*; hyrtial; P. Crews, P. Bescansa, and G. J. Bakus, *Experientia*, 1985, 41, 690.
- Hyrtios erecta*; scalarins; P. Crews and P. Bescansa, *J. Nat. Prod.*, 1986, 49, 1041.
- Hyrtios eubamma*; puupehenone (synthesis); G. L. Trammell, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 1525.
- Hyrtios eubamma*; puupehenone and its dimer; P. Amade, L. Chevelo, H. P. Perzanowski, and P. J. Scheuer, *Helv. Chim. Acta*, 1983, 66, 1672.
- Ianthella ardis*; ianthelline; M. Litaudon and M. Guyot, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 4455.
- Ianthella basta*; bastadin-6 (synthesis); S. Nishiyama, T. Suzuki, and Y. Yamamura, *Chem. Lett.*, 1982, 1851; *Tetrahedron Lett.*, 1982, 23, 3699.
- Ianthella basta*; bastadins (synthesis); S. Nishiyama and S. Yamamura, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 23, 1281.
- Ianthella basta*; bastadins; R. Kazlauskas, R. O. Lidgard, P. T. Murphy, and R. J. Wells, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21, 2277; R. Kazlauskas, R. O. Lidgard, P. T. Murphy, R. J. Wells, and J. F. Blount, *Aust. J. Chem.*, 1981, 34, 765.
- Ianthella* sp.; aerophysinin; E. Fattorusso, L. Minale, and G. Sodano, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1972, 16; W. Fulmore, G. E. Van Lear, G. O. Morton, and R. D. Mills, *Tetrahedron Lett.*, 1970, 4551.
- Ianthella* sp.; aerophysinin; L. Minale, G. Sodano, W. R. Chan, and A. M. Chen, *Chem. Commun.*, 1972, 674.
- Ianthella* sp.; oxazolidinone; D. B. Borders, G. O. Morton, and E. R. Wetzel, *Tetrahedron Lett.*, 1974, 2709.
- Ianthella* sp.; oxazolidinone; T. N. Makarieva, V. A. Stonik, P. Alcolado, and G. B. Elyakov, *Comp. Biochem. Physiol.*, 1981, 68, 481.
- Igernella notabilis*; 7a,17b-dihydroxy-15b-oxidospongian-16-one-7-butyrate; F. J. Schmitz, J. S. Chang, M. B. Hossain, and D. van der Helm, *J. Org. Chem.*, 1985, 50, 2862.
- Igernella notabilis*; aplyroseol 1 and 2; F. J. Schmitz, J. S. Chang, M. B. Hossain, and D. van der Helm, *J. Org. Chem.*, 1985, 50, 2862.
- Iotrochota*; betain L-6-bromohypaphorine ester; G. Dellar, P. Djura, and M. V. Sargent, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1981, 1679.
- Ircinia dendroides*; C25 teteronic acid and C21 carboxylic acid; A. G. Gonza'lez, M. L. Rodriguez, and A. S. M. Barrientos, *J. Nat. Prod.*, 1983, 46, 256.
- Ircinia fasciculata*; fasciculatin; F. Cafieri, E. Fattorusso, C. Santacroce, and L. Minale, *Tetrahedron*, 1972, 28, 1579.
- Ircinia oros*; ircinins 1 and 2; G. Cimino, S. De Stefano, L. Minale, and E. Fattorusso, *Tetrahedron*, 1972, 28, 333.
- Ircinia oros*; ircinins 1 and 2; G. Cimino, S. De Stefano, L. Minale, *Tetrahedron*, 1972, 28, 5983.
- Ircinia spinulosa*; polyprenylated furans; G. Cimino, S. De Stefano, L. Minale, *Tetrahedron*, 1972, 28, 1315.
- Ircinia spinulosa*, *Ircinia muscarum*; furanoquinones; G. Cimino, S. De Stefano, L. Minale, *Experientia*, 1972, 28, 1401.
- Ircinia* sp., *Psammocinia* sp., *Sarcotragus* sp.; variabilin; C. J. Barrow, J. W. Blunt, and M. H. G. Munro, *J. Nat. Prod.*, 1989, 52, 346.
- Ircinia* sp., *Psammocinia* sp., *Sarcotragus* sp.; variabilin; D. J. Faulkner, *Tetrahedron Lett.*, 1973, 3821.

- Ircinia* sp.; ircinic acid; L. V. Manes, P. Crews, M. B. Ksebati, and F. J. Schmitz, *J. Nat. Prod.*, 1986, 49, 787.
- Ircinia* sp.; ircinin 1 and 2; G. Cimino, S. de Stefano, L. Minale, and E. Fattorusso, *Tetrahedron*, 1972, 28, 333.
- Ircinia* sp.; ircinin; K. Takeda, M. Sato, and E. Yoshii, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 3903.
- Ircinia* sp.; ircinin; W. Hofheinz and P. Schonholzer. *Helv. Chim. Acta*, 1977, 60, 1367.
- Ircinia* sp.; sesterterpenes; R. J. Capon and J. K. MacLeod, *Aust. J. Chem.*, 1987, 40, 1327.
- Ircinia* sp.; sulfircin; A. E. Wright, P. J. McCarthy, and G. K. Schulte, *J. Org. Chem.*, 1989, 54, 3472.
- Ircinia* sp.; suvanine; L. V. Manes, S. Naylor, P. Crews, and G. J. Bakus, *J. Org. Chem.*, 1985, 50, 284.
- Ircinia* sp.; variabilin, sesterterpenes; C. J. Barrow, J. W. Blunt, M. H. G. Munro, and N. B. Perry, *J. Nat. Prod.*, 1988, 51, 1294.
- Ircinia strobilina*; strobilin; I. Rothberg and P. Shubiak, *Tetrahedron Lett.*, 1975, 769.
- Ircinia variabilis*; 3b,5a,6b-trihydroxy- $\Delta^7$ -sterols; A. A. Akhrem, Y. N. Kashkan, and N. V. Kovganko, *Doklady Chem.*, 1989, 305, 92.
- Ircinia variabilis*; 3b,5a,6b-trihydroxy- $\Delta^7$ -sterols; A. Madalo, V. Piccialli, D. Sica, and G. Corriero, *J. Nat. Prod.*, 1989, 52, 952.
- Ircinia variabilis*; palinurin; G. Alfano, G. Cimino, and S. De Stefano, *Experientia*, 1979, 35, 1136.
- Ircinia variabilis*; variabilin; D. J. Faulkner, *Tetrahedron Lett.*, 1973, 3821.
- Ircinia wistarii*; ircinianin; W. Hofheinz and P. Schonholzer, *Helv. Chim. Acta*, 1977, 60, 1367.
- Ircinia wistarii*; wistarin; R. P. Gregson and D. Ouvrier, *J. Nat. Prod.*, 1982, 45, 412.
- Jaspidae* sp.; bengamide A and B; E. Quinoa, M. Adamczeski, P. Crews, and G. J. Bakus, *J. Org. Chem.*, 1986, 51, 4494.
- Jaspidae* sp.; bengamide C-F, isobenganol E, cyclo(L-trans-(4-hydroxyprolinyl)-L-phenylalanin, N-acetyl-L-phenylalanin methyl ester; M. Adamczeski, E. Quinoa, and P. Crews, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 647.
- Jaspidae* sp.; bengazoles A and B; M. Adamczeski, E. Quinoa, and P. Crews, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 1598.
- Jaspis johnstoni*; 5-methoxycarbonyl-tubercidin; D. E. Bergstrom, A. J. Brattesani, M. K. Ogawa, and M. J. Schweikert, *J. Org. Chem.*, 1981, 46, 1423.
- Jaspis johnstoni*; jaspamide; J. C. Braekman, D. Daloz, B. Moussiaux, and R. Riccio, *J. Nat. Prod.*, 1987, 50, 994.
- Jaspis johnstoni*; jaspamide; P. Crews, L. V. Manes, and M. Boehler, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 2797.
- Jaspis johnstoni*; jaspamide; T. M. Zabriskie, J. A. Klocke, C. M. Ireland, A. H. Marcus, T. F. Molinski, D. J. Faulkner, C.-F. Xu, and J. C. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 3123.
- Jaspis johnstoni*; toyomycin; K. Ohkuma, *J. Antibiot., Ser. A*, 1961, 14, 343.
- Jaspis* sp.; japamide (synthesis); P. A. Grieco, Y. S. Hon, and A. Pe'rez-Medrano, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 1630.

- Jaspis sp.; jaspamide (synthesis); S. Kato, Y. Hamada, and T. Shiori, *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 6465.
- Jaspis sp.; jaspamide (synthesis); U. Schmidt, W. Siegel, and K. Munding, *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 1269.
- Jaspis sp.; jaspamide (jaspakinolide); J. C. Braekman, D. Daloz, B. Moussiaux, and R. Riccio, *J. Nat. Prod.*, 1987, 50, 994.
- Jaspis sp.; jaspamide; T. M. Zabriskie, J. A. Klocke, C. M. Ireland, A. H. Marcus, T. F. Molinski, D. J. Faulkner, C. Xu, and J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 3123.
- Jaspis sp.; jasplakinolide; P. Crews, L. V. Manes, and M. Boehler, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 2797.
- Jaspis sp.; lithium complex of jaspamide (jaspakinolide); W. Inman and P. Crews, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 2822.
- Jaspis sp.; lithium complex of jaspamide (jaspakinolide); W. Inman, P. Crews, and R. McDowell, *J. Org. Chem.*, 1989, 54, 2523.
- Jaspis stellifera; fatty acids; N. Carballeira, J. E. Thompson, E. Ayanoglu, and C. Djerassi, *J. Org. Chem.*, 1986, 51, 2751.
- Jaspis stellifera; isomalabaricanes; B. N. Ravi and R. J. Wells, *Aust. J. Chem.*, 1982, 35, 39.
- Jaspis stellifera; triterpenes; B. N. Ravi, R. J. Wells, and K. D. Croft, *J. Org. Chem.*, 1981, 46, 1998.
- Jorunna funebris; renierol propionate, N-formyl-1,2-dihydrorenierol acetate, N-formyl-1,2-dihydrorenierol propionate; N. K. Gulavita, Ph.D. dissertation, University of Hawaii.
- Jorunna funebris; renierol propionate, N-formyl-1,2-dihydrorenierol acetate, N-formyl-1,2-dihydrorenierol propionate (synthesis); A. Kubo, Y. Kitahara, and S. Nakahara, *Chem. Pharm. Bull.*, 1989, 37, 1384.
- Latrunculia brevis; 1,3,7-trimethylguanidine; N. B. Perry, J. W. Blunt, and M. H. G. Munro, *J. Nat. Prod.*, 1987, 50, 307.
- Latrunculia brevis; trunculins A and B; R. J. Capon and J. K. MacLeod, and A. C. Willis, *J. Org. Chem.*, 1987, 52, 339.
- Latrunculia magnifica; (+)-latrunculin B (synthesis); R. Zibuck, N. J. Liverton, and A. B. Smith, III, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 2451.
- Latrunculia magnifica; latrunculins A and B; A. Groweiss, U. Shmueli, and Y. Kashman, *J. Org. Chem.*, 1983, 48, 3512.
- Latrunculia magnifica; latrunculins A and B; D. Blasberger, S. Carmely, M. Cojocaru, I. Spector, N. R. Shochet, and Y. Kashman, *Leibigs Ann. Chem.*, 1989, 1171.
- Latrunculia magnifica; latrunculin B; D. Blasberger, D. Green, S. Carmely, I. Spector, and Y. Kashman, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 459.
- Latrunculia magnifica; latrunculins (bioactivity); I. Spector, N. R. Shochet, Y. Kashman, and A. Groweiss, *Science*, 1983, 219, 493.
- Latrunculia magnifica; latrunculin C and D, betonicin, turicin; Y. Kashman, A. Groweiss, R. Lidor, D. Blasberger, and S. Carmely, *Tetrahedron*, 1985, 41, 1905.
- Latrunculia sp., Prianos sp.; discohabdin A-D; N. B. Perry, J. W. Blunt, M. H. G. Munro, T. Higa, and R. Sakai, *J. Org. Chem.*, 1988, 53, 4127.



- Latrunculia* sp.; discobabdins A-D; N. B. Perry, J. W. Blunt, and M. H. G. Munro, *Tetrahedron*, 1988, 44, 1727.
- Latrunculia* sp.; discobabdin; N. B. Perry, J. W. Blunt, J. D. McCombs, and M. H. G. Munro, *J. Org. Chem.*, 1986, 51, 5476.
- Laxosuberites* sp.; 5-alkylpyrrole-2-carbaldehydes; D. B. Stierle and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.*, 1980, 45, 4980.
- Leiosella* sp.; tetrahydro furospongine-1; R. J. Capon, E. L. Ghisalberti, and P. R. Jefferies. *Experientia*, 1982, 38, 1444.
- Lendenfeldia* sp.; furospongolide and anhydrofurospongine-1; R. Kazlauskas, P. T. Murphy, R. J. Wells, *Aust. J. chem.*, 1982, 35, 51.
- Leucetta chagosensis*; naamidine A, isonaamidine A, naamine A, isonaamine A; S. Carmely and Y. Kashman, *Tetrahedron lett.*, 1987, 28, 3003.
- Leucetta chagonensis*; naamidines B-D, isonaamidine B, naamidine B; S. Carmely, M. Ilan, and Y. Kashman, *Tetrahedron*, 1989, 45, 2193.
- Leucetta microraphis*; leucettidine; J. H. Cardellina, II, and J. Meinwald, *J. Org. Chem.*, 1981, 46, 4782.
- Leucophloeus fenestrata*; fenestrins A and B; S. Omar, L. Tenenbaum, L. V. Manes, and P. Crews, *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 5489.
- Lissodendoryx* sp.; 2-bromoaldisin, 5-bromopyrrole-1-carboxylic acid, 4,5-dibromo-1-carboxylic acid; F. J. Schmitz, S. P. Gunasekera, V. Lakshmi, and L. M. V. Tillekeratne, *J. Nat. prod.*, 1985, 48, 47.
- Luffariella* sp.; luffariellolide; K. F. Albizati, T. Holman, D. J. Faulkner, K. B. Glaser, and R. S. Jacobs, *Experientia*, 1987, 43, 949.
- Luffariella* sp.; luffolide; M. R. Kernan, D. J. Faulkner, L. Parkanyi, J. Clardy, M. S. de Carvalho, and R. S. Jacobs, *Experientia*, 1989, 45, 388.
- Luffariella* sp.; manoalide (synthesis); M. E. Garst, E. A. Tallman, J. N. Bofiglio, D. Harcourt, E. B. Ljungwe, and A. Tran, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 4533.
- Luffariella* sp.; manoalide; D. Lombardo and E. A. Dennis, *J. Biol. Chem.*, 1985, 260, 7234.
- Luffariella* sp.; manoalide; J. C. de Freitas, L. A. Blankemeier, and R. S. Jacobs, *Experientia*, 1984, 40, 864.
- Luffariella* sp.; manoalide; K. B. Glaser and R. S. Jacobs, *Biochem. Pharmacol.*, 1986, 35, 449.
- Luffariella* sp.; manoalide; K. B. Glaser and R. S. Jacobs, *Biochem. Pharmacol.*, 1987, 36, 2079.
- Luffariella* sp.; manoalide; R. A. Deems, D. Lombardo, B. P. Morgan, E. D. Mihelich, and E. A. Dennis, *Biochim. Biophys. Acta*, 1987, 917, 258.
- Luffariella* sp.; (E)-neomanoalide (synthesis); S. Katsumura, S. Fujiwara, and S. Isoe, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 1191.
- Luffariella variabilis*; luffariellin A and B; M. R. Kernan, D. J. Faulkner, and R. S. Jacobs, *J. Org. Chem.*, 1987, 52, 3081.
- Luffariella variabilis*; manoalide (bioactivity); E. S. Burley, B. Smith, G. Cutter, J. K. Ahlem, and R. S. Jacobs, *Pharmacologist*, 1982, 24, 117; L. A. Blankemeier and R. S. Jacobs, *Fed. Proc.*, 1983, 42, 374; J. C. Defreitas and R. S. Jacobs, *ibid.*, p.374

- Luffariella variabilis*; manoalide (synthesis); S. Katsumura, S. Fujiwara, and S. Isoe, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 5827.
- Luffariella variabilis*; manoalide (synthesis); S. Katsumura, S. Fujiwara, and S. Isoe, *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 1173.
- Luffariella variabilis*; manoalide (synthesis); V. E. Amoo, S. De Bernardo, and M. Wiegele, *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 2401.
- Luffariella variabilis*; manoalide; E. D. de Silva and P. J. Scheuer, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21, 1611.
- Luffariella variabilis*; secomanoalide, (Z)-neomanoalide, (E)-neomanoalide; E. D. de Silva and P. J. Scheuer, *Tetrahedron Lett.*, 1981, 22, 3147.
- Megalopastas* sp.; hydroxymokupalide, acetoxymokupalide, mokupalide; M. B. Yunker and P. J. Scheuer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 100, 307.
- Megalopastas* sp.; mokupalide (synthesis); F. W. Sum and L. Weiler, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 4401.
- Microciona toxistyla*; furanosesquiterpenes; G. Cimino, S. De Stefano, A. Guerriero, and L. Minale, *Tetrahedron Lett.*, 1975, 3723.
- Microciona toxistyla*; toxistylide A and B; G. Cimino, S. De Stefano, L. Minale, R. Riccio, K. Hirotsu, and J. Clardy, *Tetrahedron Lett.*, 1979, 3619.
- Mycale ancorina*; norsesiterpenes; R. J. Capon and J. K. MacLeod, *J. Nat. Prod.*, 1987, 50, 225.
- Mycale* cf. *ancorina*; ent-sigmosceptrellin A; R. J. Capon and J. K. Macleod, *Tetrahedron*, 1985, 41, 3391.
- Mycale rotalis*; rotalins A and B; G. Corriero, A. Madaio, L. Mayol, V. Piccialli, and D. Sica, *Tetrahedron*, 1989, 45, 277.
- Mycale* sp.; mycalamide A; N. B. Perry, J. W. Blunt, M. H. G. Munro, and L. K. Pannell, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 4850.
- Mycale* sp.; mycalasines A and B; Y. Kato, N. Fusetani, S. Matsunaga, and K. Hashimoto, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 3483.
- Mycale* sp.; mycalolides; N. Fusetani, K. Yasumuro, S. Matsunaga, and K. Hashimoto, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 2809.
- Niphates* sp.; niphatyne A and B; E. Quinoa' and P. Crews, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 2467.
- Oligoceras hemorrhages*; dendrolasin; D. J. Vanderah and F. J. Schmitz, *Lloydia* 1975, 38, 271.
- Oscarella lobularis*; 3-alkylpyrrole-2-carbaldehyde; G. Cimino, S. De Stefano, and L. Minale, *Experientia*, 1975, 31, 1387.
- Oscarella lobularis*; G. Cimino, S. de Stefano, and L. Minale, *Experientia*, 1975, 31, 1387.
- Pachymatisma johnstoni*; betain L-6-bromohypaphorine; W. D. Raverty, R. H. Thomson, and T. J. King, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1977, 1204.
- Paederus fuscipes*; pederin; C. Cardani, D. Ghiringhelli, R. Mondelli, and A. Quilico, *Tetrahedron Lett.*, 1965, 2537.
- Pandaros acanthifolium*; acanthifolicin; F. J. Schmitz, R. S. Prasad, Y. Gopichand, M. B. Hossain, D. van der Helm, and P. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 2467.

- Pellina sp.; keramamine A and B; H. Nakamura, S. Deng, J. Kobayashi, Y. Ohizumi, Y. Tomotake, T. Matsuzaki, and Y. Hirata, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 621.
- Penares sp.; penasterol; J. Cheng, J. Kobayashi, H. Nakamura, Y. Ohizumi, Y. Hirata, and T. Sasaki, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1988, 2403.
- Petrosia ficiformis*, (*Peltodoris atromaculata*); polyacetylenes; D. Castiello, G. Cimino, S. De Rosa, S. De Stefano, and G. Sodano, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21, 5047.
- Petrosia ficiformis*; petroformynes 1-4; G. Cimino, A. De Giulio, S. De Rosa, and V. Di Marzo, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 3563.
- Petrosia ficiformis*; polyacetylenes; G. Cimino, A. de Giulio, S. de Rosa, S. de Stefano, and G. Sodano, *J. Nat. Prod.*, 1985, 48, 22.
- Petrosia seriata*; alks.; J. C. Braekman, D. Daloze, N. Defay, and D. Zimmermann, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1984, 93, 941.
- Petrosia seriata*; aragupetrosin-A; M. Kobayashi, K. Kawazoe, and I. Kitagawa, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 4149.
- Petrosia seriata*; petrosin A and B; J. C. Breakman, D. Daloze, P. Macedo de Abreu, C. Piccinni-Leopardi, G. Germain, and M. van Meerssche, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 23, 4277.
- Petrosia seriata*; petrosin and petrosin-A; J. C. Braekman, D. Daloze, P. Macedo de Abreu, C. Piccinni-Leopardi, G. Germain, and M. van Meersche, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 23, 4277.
- Petrosia seriata*; petrosin and petrosin-A; J. C. Braekman, D. Daloze, N. Defay, and D. Zimmermann, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1984, 93, 941.
- Petrosia seriata*; petrosin; J. C. Braekman, D. Daloze, G. Cimino, and E. Trivellone, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1988, 97, 519.
- Petrosia* sp.; C30 polyacetylenes; N. Fusetani, Y. Kato, S. Matsunaga, and K. Hashimoto, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 24, 2771.
- Petrosia* sp.; petrosamine; T. F. Molinski, E. Fahy, D. J. Faulkner, G. D. Van Duyne, and J. Clardy, *J. Org. Chem.*, 1988, 53, 1340.
- Petrosia* sp.; petrosynol, petrosynone; N. Fusetani, T. Shiragaki, S. Matsunaga, and K. Hashimoto, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 4313.
- Petrosia* sp.; petrosynol; N. Fusetani, Y. Kato, S. Matsunaga, and K. Hashimoto, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 24, 2771.
- Phakellia flabellata*; dibromophakellin; G. M. Sharma and P. R. Burkholder, *Chem. Commun.*, 1971, 151.
- Phakellia flabellata*; dibromophakellin (synthesis); E. E. Garcia, L. E. Benjamin and R. I. Fryer, *Chem. Commun.*, 19973, 78.
- Phakellia flabellata*; di- and monobromophakellin; G. Sharma and B. Magdoff-Fairchild, *J. Org. Chem.*, 1977, 42, 4118.
- Phakellia flabellata*; oroidine der.; G. M. Sharma, J. S. Buyer, and M. W. Pomerantz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1980, 435.
- Phyllospongia foliascens*; dehydrofoliaspongin, phyllofoliaspongin, foliaspongin, scaldardysin B; I. Kitagawa, M. Kobayashi, N. K. Lee, Y. Oyama, and Y. Kyogoku, *Chem. Pharm. Bull.*, 1989, 37, 2078.

- Phyllospongia foliascens; foliaspongin C; H. Kikuchi, Y. Tsukitani, I. Shimizu, M. Kobayashi, and I. Kitagawa, *Chem. Pharm. Bull.*, 1981, 29, 1492.
- Phyllospongia foliascens; foliaspongin C; H. Kikuchi, Y. Tsukitani, N. Shimizu, M. Kobayashi, and I. Kitagawa, *Chem. Pharm. Bull.*, 1983, 31, 552.
- Phyllospongia foliascens; M-5, M-6; H. Kikuchi, Y. Tsukitani, T. Manda, T. Fujii, H. Nakanishi, M. Kobayashi, and I. Kitagawa, *Chem. Pharm. Bull.*, 1982, 30, 3544.
- Plakortis halichondroides; 3-epi-plakortin, 9,10-dihydro-3-epi-plakortin; D. B. Stierle, and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.*, 1980, 45, 3396.
- Plakortis halichondroides; enone type; B. N. Ravi, R. W. Armstrong, and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.*, 1979, 44, 3109.
- Plakortis halichondroides; plakortin; M. D. Higgs and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.*, 1978, 43, 3454.
- Plakortis lita; cyclic peroxides; S. Sakemi, T. Higa, U. Anthoni, and C. Christophersen, *Tetrahedron*, 1987, 43, 263.
- Plakortis sp.; plakorin; T. Murayama, Y. Ohizumi, H. Nakamura, T. Sasaki, and J. Kobayashi, *Experientia*, 1989, 45, 898.
- Plakortis zygompha; 7-methyl-oct-4-ene-3-one; D. J. Faulkner and B. N. Ravi, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21, 23.
- Plakortis zygompha; plakortin acid; D. W. Phillipson and K. L. Rinehart, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 7735.
- Plankina sp.; plankinamine A and B; R. M. Rosser and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.*, 1984, 49, 5157.
- Pleraplysilla spinifera; dehydrodendrolasin; G. Cimino, S. De stefano, L. Minale, and E. Trivellone, *Tetrahedron*, 1972, 28, 4761.
- Pleraplysilla spinifera; pleraplysillins 1 and 2; G. Cimino, S. De Stefano, and L. Minale, *Experientia* 1974, 30, 846.
- Pleraplysilla spinifera; pleraplysillin-1 (synthesis); W. J. Scott, G. T. Crisp, and J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 4630.
- Pleraplysilla spinifera; pleraplysillin-1 (synthesis); Y. Masaki, K. Hashimoto, Y. Serizawa, and K. Kaji, *Chem. Lett.*, 1982, 1879.
- Pleraplysilla spinifera; pleraplysillin-1; Y. Masaki, K. Hashimoto, Y. Serizawa, and K. Kaji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1984, 57, 3476.
- Pleraplysilla spinifera; spiniferins 1 and 2; G. Cimino, S. De Stefano, L. Minale and E. Trivellone, *Tetrahedron Lett.*, 1975, 3727; G. Cimino, In *NATO Conference on Marine Natural Products* (Edited by D. J. Faulkner and W. H. Fenical), pp. 61-86, Plenum Press, New York, 1977.
- Pleraplysilla spinifera; spiniferins 1 and 2 (synthesis); J. A. Marshall and R. E. Conrow, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 5679.
- Pleraplysilla spinifera; spiniferin 1 and 2; G. Cimino, S. De Stefano, L. Minale, and E. Trivellone, *Experientia*, 1978, 34, 1425.
- Pleroma menoui; ethyl 6-bromo-3-indolcarboxylate, 3-hydroxyacetal-6-bromoindol; G. Guella, I. Mancini, D. Duhet, B. Richer de Forges, and F. Pietra, *Z. Naturforsch., Teil C*, 1989, 44, 914.

- Prianos melanos; prianosin A; J. Kobayashi, J.-F. Cheng, M. Ishibashi, H. Nakamura, Y. Ohizumi, Y. Hirata, T. Sasaki, H. Lu, and J. Clardy, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 4939.
- Prianos melanos; prianosin B-D; J. Cheng, Y. Ohizumi, M. R. Wa'Ichli, H. Nakamura, Y. Hirata, T. Sasaki, and J. Kobayashi, *J. Org. Chem.*, 1988, 53, 4621.
- Prianos sp.; discohabdin A-D; N. B. Perry, J. W. Blunt, M. H. G. Munro, T. Higa, and R. Sakai, *J. Org. Chem.*, 1988, 53, 4127.
- Prianos sp.; muquibilin and methyluapauanoate; L. V. Manes, G. J. Bakus, and P. Crews, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 931.
- Prianos sp.; muquibilin; Y. Kashman and M. Rotem, *Tetrahedron Lett.*, 1979, 1707.
- Prianos sp.; priancin A (same as muquibilin); S. Sokoloff, S. Halevy, V. Usieli, A. Colorni, and S. Sarel, *Experientia*, 1982, 38, 337.
- Psammaphysilla purpurea; psammaphysin A and B; M. Rotem, S. Carmely, Y. Kashman, and Y. Loya, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 39, 667.
- Psammaphysilla purpurea; C. W. J. Chang and A. J. Weinheimer, *Tetrahedron Lett.*, 1977, 4005.
- Psammaphysilla purpurea; lipopurealins A-C; H. Wu, H. Nakamura, J. Kobayashi, Y. Ohizumi, and Y. Hirata, *Experientia*, 1986, 42, 855.
- Psammaphysilla purpurea; psammaphysins; D. M. Roll, C. W. J. Chang, P. J. Scheuer, G. A. Gray, J. N. Shoolery, G. K. Matsumoto, G. D. van Duyne, and J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 2916.
- Psammaphysilla purpurea; purealin; H. Nakamura, H. Wu, J. Kobayashi, H. Nakamura, Y. Ohizumi, and Y. Hirata, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 4517.
- Psammaphysilla sp.; psammaphin A; E. Quinoa' and P. Crews, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 3229.
- Psammonicinia rugosa; furanosesterterpene; V. Liokas, M. J. Garson, and J. A. Carver, *Aust. J. Chem.*, 1989, 42, 1805.
- Psammocinia sp., *Sarcotragus* sp.; variabilin; C. J. Barrow, J. W. Blunt, and M. H. G. Munro, *J. Nat. Prod.*, 1989, 52, 346.
- Psammocinia sp., *Sarcotragus* sp.; variabilin; D. J. Faulkner, *Tetrahedron Lett.*, 1973, 3821.
- Pseudaxinyssa cantharella; 2-bromoaldisin, aldisin; F. J. Schmitz, S. P. Gunasekera, V. Lakshmi, and L. M. V. Tilekeratne, *J. Nat. Prod.*, 1985, 48, 47.
- Pseudaxinyssa cantharella; dibromocantharellin, dibromophakellin; G. M. Sharma and B. Magdoff-Fairchild, *J. Org. Chem.*, 1977, 42, 4118.
- Pseudaxinyssa cantharella; girollin; A. Ahond, M. B. Zurita, M. Colin, C. Fizames, P. Laboute, F. Lavelle, D. Laurent, C. Poupat, J. Pusset, M. Pusset, O. Thoison, and P. Potier, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1988, 307, 145.
- Pseudaxinyssa cantharella; girollin (synthesis); M. Bedoya Zurita, A. Ahond, C. Poupat, and P. Potier, *Tetrahedron*, 1989, 45, 6713.
- Pseudaxinyssa cantharella; girollin; A. Ahond, M. Bedoya Zurita, M. Colin, C. Fizames, P. Laboute, F. Lavelle, D. Laurent, C. Poupat, J. Pusset, M. Pusset, O. Thoison, and P. Potier, *C. R. Sea'nces Acad. Sci. paris*, 1988, 307, se'rie 2, 145.

- Pseudaxinyssa cantharella*; stevensin; G. de Nanteuil, A. Ahond, G. Guilhem, C. Poupat, E. Tran, Huu Dau, P. Potier, M. Pusset, J. Pusset, and P. Laboute, *Tetrahedron*, 1985, 41, 6019.
- Pseudaxinyssa pitys*; carbonimidic dichlorides, farnesyl, isothiocyanate; S. J. Wratten and D. J. Faulkner, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 1395.
- Pseudaxinyssa pitys*; carbonimidic dichlorides; S. J. Wratten and D. J. Faulkner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 7367.
- Pseudaxinyssa pitys*; carbonimidic dichlorides; S. J. Wratten, D. J. Faulkner, D. Van Engen, and J. Clardy, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 1391.
- Pseudaxinyssa* sp.; isothiocyanates; P. Karuso and P.J. Scheuer, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 4633.
- Ptilocaulis* aff. *P. spiculifer*; ptilocaulin (synthesis); T. Uyehara, T. Furuta, Y. Kabawawa, J. Yamada, T. Kato, and Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.*, 1988, 53, 3669.
- Ptilocaulis* aff. *P. spiculifera*; ptilocaulin (synthesis); T. Uyehara, T. Furuta, Y. Kabasawa, J. Yamada, and T. Kato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 539.
- Ptilocaulis* aff. *P. spiculifera*; ptilocaulin and isoptilocaulin (synthesis); B. B. Snider and W. C. Faith, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 1443.
- Ptilocaulis* aff. *P. spiculifera*; ptilocaulin and isoptilocaulin; G. C. Harbour, A. A. Tymiack, K. L. Rinehart, Jr., P. D. Shaw, R. G. Hughes, Jr., S. A. Mizesak, J. H. Coats, G. E. Zurenko, L. H. Li, and S. L. Kuentzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 5604.
- Ptilocaulis* aff. *P. spiculifera*; ptilocaulin; A. E. Walts and W. R. Roush, *Tetrahedron*, 1985, 41, 3463.
- Ptilocaulis* aff. *P. spiculifera*; ptilocaulin; A. Hassner and K. S. Keshava, Murthy, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 1407.
- Ptilocaulis spiculifera* & *Hemimycala* sp.; ptilomycalin A; Y. Kashman, S. Hirsh, O. J. McConnell, I. Ohtani, T. Kusumi, and H. Kakisawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 8925.
- Raspailia pumila*; (+)-raspailyne A; G. Guella, I. Mancini, and F. Pietra, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 77.
- Raspailia pumila*; raspailyne A; G. Guella, I. Mancini, and F. Pietra, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 77.
- Raspailia pumila*, *R. ramosa*; raspailynes; G. Guella, I. Mancini, and F. Pietra, *Helv. Chim. Acta*, 1987, 70, 1050.
- Raspailia pumila*; raspailynes; G. Guella, I. Mancini, and F. Pietra, *Helv. Chim. Acta*, 1987, 70, 1400.
- Reniera fulva*; diacetylenes; C. Cimino and S. De Stefano, *Tetrahedron Lett.*, 1977, 1325.
- Reniera fulva*; polyacetylenes (synthesis); M. Dorta de Marquez and V. Thaller, *J. Chem. Res(S)*, 1985, 104.
- Reniera sarai*; alkaloid; G. Cimino, R. Puliti, G. Scognamiglio, A. Spinella, E. Trivellone, C. A. Mattia, and L. Mazzarella, *Pure. Appl. Chem.*, 1989, 61, 535.
- Reniera sarai*; isosarin-1; G. Cimino, A. Spinella, and E. Trivellone, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 133.
- Reniera sarai*; sarain 1-3; G. Cimino, S. de Stefano, G. Scognamiglio, G. Sodano, and E. Trivellone, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1986, 95, 783.

- Reniera sarai*; sarain-A; G. Cimino, C. A. Mattia, L. Mazzarella, R. Puliti, G. Scognamiglio, A. Spinella, and E. Trivellone, *Tetrahedron*, 1989, 45, 3863.
- Reniera* sp.; isoindole (synthesis); K. A. Parker, I. D. Cohen, A. Padwa, and W. Dent, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 4917.
- Reniera* sp.; isoindole; J. M. Frincke and D. J. Faulkner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 265.
- Reniera* sp.; isoquinolin (synthesis); A. Kubo, S. Nakahara, K. Inaba, and Y. Kitahara, *Chem. Pharm. Bull.*, 1985, 33, 2582.
- Reniera* sp.; mimosamycin (synthesis); K. A. Parker and D. A. Casteel, *J. Org. Chem.*, 1988, 53, 2847.
- Reniera* sp.; mimosamycin; J. M. Frincke and D. J. Faulkner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 265.
- Reniera* sp.; renieramycins A-D; J. M. Frincke and D. J. Faulkner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 265.
- Reniera* sp.; renieramycins E and F; H. He and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.*, 1989, 54, 5822.
- Reniera* sp.; renierone, N-formyl-1,2-dihydrorenierone, isoquinolinequinone; J. M. Frincke and D. J. Faulkner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 265.
- Reniera* sp.; renierone, N-formyl-1,2-dihydrorenierone, isoquinolinequinone (synthesis); A. Kubo, S. Nakahara, K. Inaba, and Y. Kitahara, *Chem. Pharm. Bull.*, 1986, 34, 4056.
- Reniera* sp.; mimosamycin, N-formyl-1,2-dihydrorenierone, isoindole, methylisoquinoline, reniermycins A-D; J. M. Frincke and D. J. Faulkner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 265.
- Reniera* sp.; renierone; D. E. McIntyre, D. J. Faulkner, D. Van Engen, and J. Clardy, *Tetrahedron Lett.*, 1979, 4163.
- Rhizochalina incrustata*; rhizochalin; T. N. Makarieva, V. A. Denisenko, V. A. Stonik, Y. M. Milgrom, and Y. V. Rashkes, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 6581.
- Rhopaloeides odorabile*; diterpene; J. E. Thompson, P. T. Murphy, P. R. Bergquist, and E. A. Evans, *Biochem. Syst. Ecol.*, 1987, 15, 595.
- Rhopaloeides odorabile*; spongiadiol, epispongiadiol; R. Kazlauskas, P. T. Murphy, R. J. Wells, K. Noack, W. E. Oberhansli, and P. Scho'nholzer, *Aust. J. Chem.*, 1979, 32, 867.
- Sarcotragus* sp.; variabilin; C. J. Barrow, J. W. Blunt, and M. H. G. Munro, *J. Nat. Prod.*, 1989, 52, 346.
- Sarcotragus* sp.; variabilin; D. J. Faulkner, *Tetrahedron Lett.*, 1973, 3821.
- Sarcotragus* sp.; variabilin, sesterterpenes; C. J. Barrow, J. W. Blunt, M. H. G. Munro, and N. B. Perry, *J. Nat. Prod.*, 1988, 51, 275.
- Sigmosceptrella laevis*; sigmosceptrellin A and B; M. Albericci, M. Collart-Lempereur, J. C. Braekman, D. Daloze, B. Tursch, J. P. Declercq, G. Germain, and M. van Meerssche, *Tetrahedron Lett.*, 1979, 2687.
- Siphonochalina siphonella*; neviotine A; S. Carmely and Y. Kashman, *J. Org. Chem.*, 1986, 51, 784.
- Siphonochalina siphonella*; sipholanes; S. Carmely and Y. Kashman, *J. Org. Chem.*, 1983, 48, 3517.
- Siphonochalina siphonella*; sipholenol-A; U. Shmueli, S. Carmely, A. Groweiss, and Y. Kashman, *Tetrahedron Lett.*, 1981, 22, 709.

- Siphonochalina siphonella; siphonellinol; S. Carmely, Y. Loya, and Y. Kashman, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 24, 3673.
- Siphonochalina siphonella; sipholenol A, sipholenone A (synthesis); S. Carmely and Y. Kasman, *Magn. Reson. Chem.*, 1986, 24, 332.
- Siphonochalina truncata; siphonodiol, dihydrosiphonodiol, tetrahydrosiphondiol; N. Fusetani, M. Sugano, S. Matsunaga, and K. Hashimoto, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 4311.
- Siphonochalina truncata; siphonodiol; H. Tada and F. Yasuda, *Chem. Lett.* 1984, 779.
- Siphonochalina sp.; C22 polyacetylenes; M. Rotem and Y. Kashman, *Tetrahedron Lett.*, 1979, 3193.
- Siphonodictyon coralliphagum; B. W. Sullivan, D. J. Faulkner, G. K. Matsumoto, C.-H. He, and J. Clardy, *J. Org. Chem.*, 1986, 51, 4568.
- Siphonodictyon coralliphagum; siphonodictyal A and B; B. Sullivan, P. Djura, D. E. McIntyre, and D. J. Faulkner, *Tetrahedron*, 1981, 37, 979.
- Siphonodictyon sp.; siphonodictidine; B. W. Sullivan, D. J. Faulkner, and L. Webb, *Science*, 1983, 221, 1175.
- Smenospongia (Polyfibrospongia) echina and aurea; tryptamine der.; P. Djura, D. B. Stierle, B. Sullivan, D. J. Faulkner, E. Arnold, and J. Clardy, *J. Org. Chem.*, 1980, 45, 1435.
- Smenospongia aurea; 6-bromoaplysinopsin, 6-bromo-4'-N-demethylaplysinopsin; A. A. Tymiak, K. L. Rinehart, Jr., and G. J. Bakus, *Tetrahedron*, 1985, 41, 1039.
- Smenospongia echina (*Verongia spongellii*); aplysinopsin; K. H. Hollenbeak and F. J. Schmitz, *Lloydia*, 1977, 40, 479.
- Smenospongia sp.; ilimaquinone, smenospongidine, smenospongiarine, smenospongiorine, smenorthoquinone; M.-L. Kondracki and M. Guyot, *Tetrahedron*, 1989, 45, 1995.
- Smenospongia sp.; ilimaquinone; R. T. Luibrand, T. R. Erdmen, J. J. Vollmer, P. J. Scheuer, J. Finer, and J. Clardy, *Tetrahedron*, 1979, 35, 609.
- Smenospongia sp.; smenospondiol; M.-L. Kondracki, D. Davoust, and M. Guyot, *J. Chem. Res. (S)*, 1989, 74, 400.
- Smenospongia sp.; smenospongine; M.-L. Kondracki and M. Guyot, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 5815.
- Spirastella inconstans; picrotoxinin, picrotin, methyl picrotoxate; N. S. Sarma, M. Rambabu, A. S. R. Anjaneyulu, and C. B. S. Rao, *Indian J. Chem., Sect., B*, 1987, 26, 189.
- Spongia arabica; spongia lactone A; S. Hirsch and Y. Kashman, *J. Nat. Prod.*, 1988, 51, 1243.
- Spongia cf. zimocca; b-alanin der.; M. B. Yunker and P. J. Scheuer, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 4651.
- Spongia gracilis; sterols; V. Piccialli and D. Sica, *J. Nat. Prod.*, 1986, 49, 779.
- Spongia gracilis; sterols; V. Piccialli and D. Sica, *J. Nat. Prod.*, 1987, 50, 915.
- Spongia idia; 12-desacetyl-12,18-di-epi-scalaradial; R. P. Walker, J. E. Thompson, and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.*, 1980, 45, 4976.
- Spongia mycofijiensis; D. G. Corley, R. Herb, R. E. Moore, P. J. Scheuer, and V. J. Paul, *J. Org. Chem.*, 1988, 53, 3644.



- Spongia mycofijiensis*; mycothiazole; P. Crews, Y. Kakou, and E. Quinoa, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 4365.
- Spongia nitens*; 12-epi-scalaradial and 12,18-di-epi-scalaradial; G. Cimino, S. De Stefano, and A. Di Luccia, *Experientia*, 1979, 35, 1277.
- Spongia nitens*; 12-epi-scalarin and 12-epi-deoxoscalarin, scalarofuran, scalarolide; G. Cimino, S. De Stefano, L. Minale, and E. Trivellone, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1977, 1587.
- Spongia nitens*; scalarolbutenolide; G. Cimino, S. De Rosa, and S. De Stefano, *Experientia*, 1981, 37, 214.
- Spongia oceania*; 12-deacetylscalaradiol; B. Terem and P. J. Scheuer, *Tetrahedron*, 1986, 42, 4409.
- Spongia officinalis*; (14R)-15-acetoxyisoagath-12-en-16-al, isoagath-12-ene-15,16-dial; R. Kazlauskas, P. T. Murphy, R. J. Wells, and J. J. Daly, *Tetrahedron Lett.*, 1979, 903.
- Spongia officinalis*; (14R)-15-acetoxyisoagath-12-en-16-al, isoagath-12-ene-15,16-dial (synthesis); N. D. Ungur and P. F. Vlad, *Khim. Prir. Soedin.*, 1985, 45[*Chem. Nat. Compd.*, 1985, 21, 42].
- Spongia officinalis*; 15a,16a-diacetoxyspongian, ent-isocopal-12-ene-15,16-dial, 14-epi-ent-isocopal-12-ene-15,16-dial, 15-acetoxy-ent-isocopal-12-en-16-al; G. Cimino, R. Morrone, and G. Sodano, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 23, 4139.
- Spongia officinalis*; ent-isocopal-12-ene-15,16-dial, 14-epi-ent-isocopal-12-ene-15,16-dial, 15-acetoxy-ent-isocopal-12-en-16-al (synthesis); T. Nakano, M. I. Hernandez, and A. Martin, *J. Chem. Res.(S)*, 1984, 262.
- Spongia officinalis*; furospongins der.; G. Cimino, S. De Stefano, and L. Minale, *Experientia*, 1974, 30, 18.
- Spongia officinalis*; isoagatholactone; G. Cimino, S. De Rosa, S. De Stefano, and L. Minale, *Tetrahedron*, 1974, 30, 645.
- Spongia officinalis*; scalaradial; G. Cimino, S. De Stefano, and L. Minale, *Experientia*, 1973, 29, 934; *ibid.* 1974, 30, 846.
- Spongia officinalis*; spongia-13(16),14-diene (synthesis); T. Nakano, M. I. Hernandez, M. Gomez, and J. D. Medina, *J. Chem. Res. (S)*, 1989, 54.
- Spongia officinalis*; spongia-13(16),14-diene; N. Capelle, J. C. Braekman, D. Dalozé, and B. Tursch, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1980, 89, 399.
- Spongia officinalis*; spongiatriol triacetate; N. Capelle, J. C. Braekman, D. Dalozé, and B. Tursch, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1980, 89, 399.
- Spongia officinalis*; 11b-hydroxyspongi-12-en-16-one, 11b-acetoxyspongi-12-en-16-one, 7b,11b-dihydroxyspongi-12-en-16-one, 7b,11a-dihydroxy-12-en-16-one; A. G. Gonzalez, D. M. Estrada, J. D. Martin, V. S. Martin, C. Perez, and R. Perez, *Tetrahedron*, 1984, 4109.
- Spongia officinalis*, *Hippospongia communis*, *Ircinia variabilis*; 3b,5a,6b-trihydroxy- $\Delta^7$ -sterols; A. A. Akhrem, Y. N. Kashkan, and N. V. Kovganko, *Doklady Chem.*, 1989, 305, 92.
- Spongia officinalis*, *Hippospongia communis*, *Ircinia variabilis*; 3b,5a,6b-trihydroxy- $\Delta^7$ -sterols; A. Madalo, V. Piccialli, D. Sica, and G. Corriero, *J. Nat. Prod.*, 1989, 52, 952.
- Spongia sp.*, *Rhopaloeides odorabile*; diterpene; J. E. Thompson, P. T. Murphy, P. R. Bergquist, and E. A. Evans, *Biochem. Syst. Ecol.*, 1987, 15, 595.
- Spongia sp.*, *Rhopaloeides odorabile*; spongiadiol, epispongiadiol; R. Kazlauskas, P. T. Murphy, R. J. Wells, K. Noack, W. E. Oberhansli, and P. Scho'nholzer, *Aust. J. Chem.*, 1979, 32, 867.

- Spongia* sp.; diterpenes; R. C. Cambie, P. A. Craw, M. J. Stone, and P. R. Bergquist, *J. Nat. Prod.*, 1988, 51, 293.
- Spongia* sp.; diterpenes; R. Kazlauskas, P. T. Murphy, R. J. Wells, K. Noack, W. E. Oberha'nslis, and P. Scho'nholzer, *Aust. J. Chem.*, 1979, 32, 867.
- Spongia* sp.; furospongins 1; G. Cimino, S. de Stefano, L. Minale, and E. Fattorusso, *Tetrahedron*, 1972, 28, 267.
- Spongia* sp.; furospongins; J. Tanaka and T. Higa, *Tetrahedron*, 1988, 44, 2805,
- Spongia* sp.; spongiadiol, epispongiadiol, isospongiadiol; S. Kohmoto, O. J. McConnell, A. Wright, and S. Cross, *Chem. Lett.*, 1987, 1687.
- Spongionella* sp.; spongionellin, dehydrospongionellin; Y. Kato, N. Fuseatni, S. Matsunaga, and K. Hashimoto, *Chem. Lett.*, 1985, 1521.
- Spongionella gracilis*, *Spongia officinalis*, *Hippospongia communis*, *Ircinia variabilis*; 3b,5a,6b-trihydroxy-<sup>7</sup>-sterols; A. A. Akhrem, Y. N. Kashkan, and N. V. Kovganko, *Doklady Chem.*, 1989, 305, 92.
- Spongionella gracilis*, *Spongia officinalis*, *Hippospongia communis*, *Ircinia variabilis*; 3b,5a,6b-trihydroxy-<sup>7</sup>-sterols; A. Madalo, V. Piccialli, D. Sica, and G. Corriero, *J. Nat. Prod.*, 1989, 52, 952.
- Spongionella gracilis*; diterpenes; L. Mayol, V. Piccialli, and D. Sica, *Gazz. Chim. Ital.*, 1988, 118, 559.
- Spongionella gracilis*; gracilin A and B; L. Mayol, V. Piccialli and D. Sica, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 1357.
- Spongionella gracilis*; gracilin B; L. Mayol, V. Piccialli, and D. Sica, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 1253.
- Spongionella gracilis*; spongiolactone; L. Mayol, V. Piccialli, and D. Sica, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 3601.
- Spongionella gracilis*; spongionellin, gracilin C and D; L. Mayol, V. Piccialli, and D. Sica, *J. Nat. Prod.*, 1986, 49, 823.
- Spongionella gracilis*; spongionellin, gracilin E and F; L. Mayol, V. Piccialli, and D. Sica, *Tetrahedron*, 1986, 42, 5369.
- Spongionella* sp.; okinonellins A and B; Y. Kato, N. Fusetani, S. Matsunaga, and K. Hashimoto, *Experientia*, 1986, 42, 1299.
- Stelletta* sp.; nordercitin, dercitamine, dercitamide; G. P. Gunawardana, S. Kohmoto, and N. S. Burres, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 4359.
- Stelletta* sp.; T. McCabe, J. Clardy, L. Minale, C. Pizza, F. Zollo, and R. Riccio, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 23, 3307.
- Stronglyophora hartmani*; puupehenone; S. Kohmoto, O. J. McConnell, A. Wright, F. Koehn, W. Thompson, M. Lui, and K. M. Snader, *J. Nat. Prod.*, 1987, 50, 336.
- Strongylophora durissima*; strongylophrines 1-3; J. C. Braekman, D. Daloz, G. Hulot, B. Tursch, J. P. Declercq, G. Germain, and M. van Meerse, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1978, 87, 917.
- Stylopus australis*; 3b,4b-dihydroxypregn-5-en-20-one-3-sulphate; M. R. Prinsep, J. W. Blunt, and M. H. G. Munro, *J. Nat. Prod.*, 1989, 52, 657.
- Stylorella* sp.; stylorellin; M. Pais, C. Fontaine, D. Laurent, S. La Barre, and E. Guittet, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 1409.

- Tedania digitata*; 1-methylisoguanosine; R. J. Quinn, R. P. Gregson, A. F. Cook, and R. T. Bartlett, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21, 567.
- Tedania ignis*; cyclic dipeptides; F. J. Schmitz, D. J. Vanderah, K. H. Hollenbeak, C. E. L. Enwall, Y. Gopichand, P. K. SenGupta, M. B. Hossain, and D. van der Helm, *J. Org. Chem.*, 1983, 48, 3941.
- Tedania ignis*; tedanolide; F. J. Schmitz, S. P. Gunasekera, Y. Gopichand, M. B. Hossain, and D. van der Helm, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 7251.
- Telesto* sp.; 5-nonylpyrrole-2-carbaldehyde; B. F. Bowden, P. S. Clezy, J. C. Coll, B. N. Ravi, and D. M. Tapiola, *Aust. J. Chem.*, 1984, 37, 227.
- Tethya aurantia*; glycerol alkyl monoethers; G. M. Smith and C. Djerassi, *Lipids*, 1987, 22, 236.
- Theonella* sp.; 7-aminobisabolene der.; I. Kitagawa, N. Yoshioka, C. Kamba, M. Yoshikawa, and Y. Hamamoto, *Chem. Pharm. Bull.*, 1987, 35, 928.
- Theonella* sp.; bistheonellides A and B; Y. Kato, N. Fusetani, S. Matsunaga, K. Hashimoto, R. Sakai, T. Higa, and Y. Kashman, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 6225.
- Theonella* sp.; dodecapeptide; S. Matsunaga, N. Fusetani, K. Hashimoto, and M. Wa'Ichli, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 2582.
- Theonella* sp.; misakinolide A; R. Sakai, T. Higa, and Y. Kashman, *Chem. Lett.*, 1986, 1499.
- Theonella* sp.; onnamide; S. Sakemi, T. Ichiba, S. Kohmoto, G. Saucy, and T. Higa, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 4851.
- Theonella* sp.; theonella peptolide 1e; I. Kitagawa, N. K. Lee, M. Kobayashi, and H. Shibuya, *Chem. Pharm. Bull.*, 1987, 35, 2129.
- Theonella* sp.; theonella peptolide; I. Kitagawa, M. Kobayashi, N. K. Lee, H. Shibuya, Y. Kawata, and F. Sakiyama, *Chem. Pharm. Bull.*, 1986, 34, 2664.
- Theonella* sp.; theonellapeptolide 1d; I. Kitagawa, M. Kobayashi, N. K. Lee, H. Shibuya, Y. Kawata, and F. Sakiyama, *Chem. Pharm. Bull.*, 1986, 34, 2664.
- Theonella* sp.; theonellamine B; H. Nakamura, J. Kobayashi, Y. Nakamura, Y. Ohizumi, T. Kondo, and Y. Hirata, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 4319.
- Theonella* cf. *swinhoei*; theonellin, theonellin isothiocyanate, theonellin formamide; H. Nakamura, J. Kobayashi, Y. Ohizumi, and Y. Hirata, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 5401.
- Theonella swinhoei*; swinholide A (synthesis); M. Kobayashi, J. Tanaka, T. Katori, M. Matsuura, and I. Kitagawa, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 2963.
- Theonella swinhoei*; swinholide A; S. Carmely and Y. Kashman, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 511.
- Theonella swinhoei*; swinholide A; S. Carmely, M. Rotem, and Y. Kashman, *Magn. Reson. Chem.*, 1986, 24, 343.
- Theonella swinhoei*; theonelladins A-D; J. Kobayashi, T. Murayama, Y. Ohizumi, T. Sasaki, T. Ohta, and S. Nozoe, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 4833.
- Thorectandra excavatus*; manoolide 25-monoacetate, thorectolide monoacetate; R. C. Cambie, P. A. Craw, P. R. Bergquist, and P. Karuso, *J. Nat. Prod.*, 1988, 51, 331.
- Thorectopsamma xana*; psammaphin A, bisaprasin; A. D. Rodriguez, R. K. Akee, and P. J. Scheuer, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 4989.

- Topsentia genitrix*; 3-methyladenine; C. Stoller, J. C. Braekman, D. Daloze, and G. Vandevyver, *J. Nat. Prod.*, 1988, 51, 383.
- Topsentia genitrix*; new alk.; S. Tsujii, K. L. Rinehart, Jr., S. P. Gunasekera, Y. Kashman, S. S. Cross, M. S. Lui, S. A. Pomponi, and M. C. Diaz, *J. Org. Chem.*, 1988, 53, 5446.
- Topsentia genitrix*; topsentin A (synthesis); J. C. Braekman, D. Daloze, and C. Stoller, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1987, 96, 809.
- Topsentia genitrix*; topsentin A, B1, and B2; K. Bartik, J. C. Braekman, D. Daloze, C. Stoller, J. Huysecom, G. Vandevyver, and R. Ottinger, *Can. J. Chem.*, 1987, 65, 2118.
- Topsentia genitrix*; topsentin B2; K. Bartik, J. C. Braekman, D. Daloze, C. Stoller, J. Huysecom, G. Vandevyver, and R. Ottinger, *Can. J. Chem.*, 1987, 65, 2118.
- Toxadocia zumi*; sterol sulphates; T. Nakatsu, R. P. Walker, J. E. Thompson, and D. J. Faulkner, *Experientia*, 1983, 39, 759.
- Trachyopsis halichondroides*; sterol disulphate; T. N. Makar'eva, L. K. Shubina, and V. A. Stonik, *Khim. Prir. Soed.*, 1987, 111 [*Chem. Nat. Compd. (U.S.S.R.)*, 1987, 23, 93].
- Trikentrion flabelliforme*; cis-trikentrin A, trans-trikentrin A; H. Muratake and M. Natsume, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 5771.
- Trikentrion flabelliforme*; trans-trikentrin A and B; R. J. Capon, J. K. MacLeod, and P. J. Scammells, *Tetrahedron*, 1986, 42, 6545.
- Trikentrion flabelliforme*; trikentrin A (synthesis); J. K. MacLeod and L. C. Monahan, *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 391.
- Trikentrion flabelliforme*; trikentrin A; R. J. Capon, J. K. MacLeod, and P. J. Scammells, *Tetrahedron*, 1986, 42, 6545.
- Trikentrion flabelliforme*; cis-trikentrin B (synthesis); T. Yasukouchi and K. Kanematsu, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 6559.
- Trikentrion flabelliforme*; cis-trikentrin B; R. J. Capon, J. K. Macleod, and P. J. Scammells, *Tetrahedron*, 1986, 42, 6545.
- Ulosa ruetzleri*; indoles; J. H. Cardellina, II, D. Nigh, and B. C. van Wageningen, *J. Nat. Prod.*, 1986, 49, 1065.
- Ulosa* sp.; diosphenols; S. J. Wratten and D. J. Faulkner, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 961.
- Verongia cauliformis*; dienone, dimethoxy ketal; G. M. Sharma and P. R. Burkholder, *Tetrahedron Lett.*, 1967, 4147.
- Verongia cauliformis*; dienone, dimethoxy ketal; G. M. Sharma, B. Vig and P. R. Burkholder, *J. Org. Chem.*, 1970, 35, 2823.
- Verongia fistularis*, *V. cauliformis*; dienone, dimethoxy ketal; G. M. Sharma and P. R. Burkholder, *Tetrahedron Lett.*, 1967, 4147.
- Verongia fistularis*, *V. cauliformis*; dienone, dimethoxy ketal; G. M. Sharma, B. Vig and P. R. Burkholder, *J. Org. Chem.*, 1970, 35, 2823.
- Verongia* sp.; ketals; R. J. Andersen and D. J. Faulkner, *Tetrahedron Lett.*, 1973, 1175.

- Verongia* sp., Ianthella sp.; aeroplysinin; E. Fattorusso, L. Minale, and G. Sodano, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1972, 16; W. Fulmore, G. E. Van Lear, G. O. Morton, and R. D. Mills, *Tetrahedron Lett.*, 1970, 4551.
- Verongia* sp., Ianthella sp.; aeroplysinin; L. Minale, G. Sodano, W. R. Chan, and A. M. Chen, *Chem. Commun.*, 1972, 674.
- Verongia* sp.; azides, dithioketal; R. J. Andersen, D. McIntyre and D. J. Faulkner, unpublished results.
- Verongia* sp.; hydroquinones; G. E. Krejcarek, R. H. White, L. P. Hager, W. O. McClure, R. D. Johnson, K. L. Rinehart, Jr., J. A. McMillan, I. C. Paul, P. D. Shaw, and R. C. Brusca, *Tetrahedron Lett.*, 1975, 507.
- Verongia* sp.; isoxizolidone; D. B. Borders, G. O. Morton, and E. R. Wetzel, *Tetrahedron Lett.*, 1974, 2709.
- Verongia* sp.; phenols; M. F. Stempien, Jr., J. S. Chib, R. F. Nigrelli, and R. A. Mierzwa, In *Food-Drugs from the Sea Proceedings*, 1972, p. 105, Mar. Tech. Soc.
- Verongia spengelii*; yellow pigment; F. J. Schmitz, Western Regional A.C.S. Meeting, 1976, Phenix, Arizona.
- Verongia thiona*; arothionin, homoarothionin; K. Moody, R. H. Thomson, E. Fattorusso, L. Minale, and G. Sodano, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1972, 18. (Structure confirmed by X-ray; J. Clardy, personal communication.)
- Verongidae*; uranidine; G. Cimino, S. de Rosa, S. de Stefano, A. Spinella, and G. Sodano, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 2925.
- Verongula lacunosa*; arothionine and bis-2-oxazolidone; D. B. Borders, G. O. Morton, and E. R. Wetzel, *Tetrahedron Lett.*, 1974, 2709.
- Verongula rigida*; dihydroxyarothionin; M. Gunasekera and S. P. Gunasekera, *J. Nat. Prod.*, 1989, 52, 753.
- Verongula rigida*; aerophobin 1; G. Cimino, S. De Rosa, S. De Stefano, R. Self, and G. Sodano, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 24, 3029.
- Xestospongia caycedoi*; mimosamycin (synthesis); A. McKillop and S. P. Brown, *Synth. Commun.*, 1987, 17, 657.
- Xestospongia caycedoi*; mimosamycin, renierol; T. C. McKee and C. M. Ireland, *J. Nat. Prod.*, 1987, 50, 754.
- Xestospongia exigua*; helenaquinone; D. M. Roll, P. J. Scheuer, G. K. Matsumoto, and J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 6177.
- Xestospongia exigua*; xestospongins A-D; M. Nakagawa, M. Endo, N. Tanaka, and G.-P. Lee, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 3227.
- Xestospongia muta*; C16 acetylenic acid; F. J. Schmitz and Y. Gopichand, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 3637.
- Xestospongia sapra*; helenaquinol, helenaquinol sulphate; M. Kobayashi, N. Shimizu, Y. Kyogoku, and I. Kitagawa, *Chem. Pharm. Bull.*, 1985, 33, 1305.
- Xestospongia sapra*; helenaquinol; M. Kobayashi, N. Shimizu, I. Kitagawa, Y. Kyogoku, N. Harada, and H. Uda, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 3833.
- Xestospongia sapra*; helenaquinone; H. Nakamura, J. Kobayashi, M. Kobayashi, Y. Ohizumi, and Y. Hirata, *Chem. Lett.*, 1985, 713.
- Xestospongia sapra*; helenaquinone; M. Kobayashi, N. Shimizu, Y. Kyogoku, and I. Kitagawa, *Chem. Pharm. Bull.*, 1985, 33, 1305.

- Xestospongia sapra; helenaquinone; N. Harada, H. Uda, M. Kobayashi, N. Shimizu, and I. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 5668.
- Xestospongia sapra; xestoquinone; H. Nakamura, J. Kobayashi, M. Kobayashi, Y. Ohizumi, and Y. Hirata, *Chem. Lett.*, 1985, 713.
- Xestospongia sp. & Jorunna funebris; renierol propionate, N-formyl-1,2-dihydrorenierol acetate, N-formyl-1,2-dihydrorenierol propionate; N. K. Gulavita, Ph.D. dissertation, University of Hawaii.
- Xestospongia sp. & Jorunna funebris; renierol propionate, N-formyl-1,2-dihydrorenierol acetate, N-formyl-1,2-dihydrorenierol propionate (synthesis); A. Kubo, Y. Kitahara, and S. Nakahara, *Chem. Pharm. Bull.*, 1989, 37, 1384.
- Xestospongia sp.; 2(S)-aminotetradeca-5,7-dien-3-ols; N. K. Gulavita and P. J. Scheuer, *J. Org. Chem.*, 1989, 54, 366.
- Xestospongia sp.; araguspongines B, D, and E; M. Nakagawa, N. Endo, N. Tanaka, and G.-P. Lee, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 3227.
- Xestospongia sp.; araguspongines B-J; M. Kobayashi, K. Kawazoe, and I. Kitagawa, *Chem. Pharm. Bull.*, 1989, 37, 1676.
- Xestospongia sp.; brominated acetylenic acids; S. Hirsh, S. Carmely, and Y. Kashman, *Tetrahedron*, 1987, 43, 3257.
- Xestospongia sp.; manzamine A; T. Ichiba, R. Sakai, S. Kohmoto, G. Saucy, and T. Higa, *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 3083.
- Xestospongia sp.; manzamines A-C; R. Sakai, S. Kohmoto, T. Higa, C. W. Jefford, and G. Bernardinelli, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 5493.
- Xestospongia sp.; manzamines A-C; R. Sakai, T. Higa, C. W. Jefford, and G. Bernardinelli, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 6404.
- Xestospongia sp.; melynones A-C; E. Quinoa and P. Crews, *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 2037.
- Xestospongia sp.; xestin A and B, (5R)-2-oxo-2,5-dihydrofuran-5-acetic acid methylester; E. Quinoa, E. Kho, L. V. Manes, P. Crews, and G. J. Bakus, *J. Org. Chem.*, 1986, 51, 4260.
- Xestospongia testudinaria; brominated acetylenic acids; R. J. Quinn and D. J. Tucker, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 1671.
- Xestospongia testudinaria; brominated bisacetylenic acid; R. J. Quinn and D. J. Tucker, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 1671.
- Xestospongia vanilla; xestenone; P. T. Northcote and R. J. Andersen, *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 4357.
- Xestospongia vanilla; xestodiol; P. T. Northcote and R. J. Andersen, *J. Nat. Prod.*, 1987, 50, 1174.
- Xestospongia vanilla; xestolide, secoxestenone, xestovanin A, secoxestovanin A; P. T. Northcote and R. J. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 6276.
- Xestospongia vanilla; xestolide, secoxestenone, xestovanin A, secoxestovanin A; P. T. Northcote and R. J. Andersen, *Can. J. Chem.*, 1989, 67, 1359.
- Unidentified; (5E,9Z)-6-bromo-5,9-hexacosadienoic acid; W. Lam, S. Hahn, E. Ayanoglu, and C. Djerassi, *J. Org. Chem.*, 1989, 54, 3428.

- Unidentified; bretonin A and isobretonin A; G. Guella, I. Mancini, and F. Pietra, *Helv. Chim. Acta*, 1989, 72, 1121.
- Unidentified; dimeric disulphide; L. Arabshahi and F. J. Schmitz, *J. Org. Chem.*, 1987, 52, 3584.
- Unidentified; diphenyl ether; R. Capon, E. L. Ghisalberti, P. R. Jefferies, B. W. Skelton, and A. H. White, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1981, 2466.
- Unidentified; homosesterterpenes; M. Nakagawa, Y. Hamamoto, M. Ishihama, S. Hamasaki, and M. Endo, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 431.
- Unidentified; isonitriles; H. Tada, T. Tozyo, and M. Shiro, *J. Org. Chem.*, 1988, 53, 3366.
- Unidentified; midpakamide and 4,5-dibrom-1-methylpyrrole-2-carboxylic acid; L. Chevolot, S. Padua, B. N. Ravi, P. C. Blyth, and P. J. Scheuer, *Heterocycles*, 1977, 7, 891.
- Unidentified; palauolide; B. Sullivan and D. J. Faulkner, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 23, 907.
- Unidentified; sesterterpene palanolide; B. Sullivan and D. J. Faulkner, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 23, 907.
- Unidentified; stevensin; K. F. Albizati and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.*, 1985, 50, 4163.
- Unidentified; (5E,9Z)-6-bromo-5,9-hexacosadienoic acid; W. Lam, S. Hahn, E. Ayanoglu, and C. Djerassi, *J. Org. Chem.*, 1989, 54, 3428.
- Unspecified; halitoxin; F. J. Schmitz, K. H. Hollenbeak, and D. C. Campbell, *J. Org. Chem.*, 1978, 43, 3916.
- Unspecified; anhydrofuranospongini; G. Cimino, S. De Stefano, L. Minale, and E. Fattorusso, *Tetrahedron*, 1972, 28, 267.
- Unspecified; furospongini; G. Cimino, S. De Stefano, L. Minale, and E. Fattorusso, *Tetrahedron*, 1971, 27, 4673.
- Unspecified; furanoterpenes; E. Fattorusso, L. Minale, G. Sodano, and E. Trivellone, *Tetrahedron*, 1971, 27, 3909.
- Unspecified; furanoterpenes; R. Kazlauskas, P. T. Murphy, R. J. Quinn, and R. J. Wells, *Tetrahedron Lett.*, 1976, 1331, 1333.

## COELENTERATES

- Acalycigorgia inermis*; acalycixeniolides A and B; N. Fusetani, M. Asano, S. Matsunaga, and K. Hashimoto, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 5837.
- Acalycigorgia* sp.; 2,3-dihydro-linderazulene, linderazulene, guaiazulene; S. Sakemi and T. Higa, *Experientia*, 1987, 43, 624.
- Acalycigorgia* sp.; ginamallene, acalycixeniolides B' and C; N. Fusetani, M. Asano, S. Matsunaga, and K. Hashimoto, *Tetrahedron*, 1989, 45, 1647.
- Acalycigorgia* sp.; ginamallene; S. Hokama, J. Tanaka, T. Higa, N. Fusetani, M. Asano, S. Matsunaga, and K. Hashimoto, *Chem. Lett.*, 1988, 855.
- Aglaophenia pluma*; alks.; A. Aiello, E. Fattorusso, S. Magno, and L. Mayol, *Tetrahedron*, 1987, 43, 5929.
- Alcyonium acaule*; 3-acetoxysterpurene; G. Cimino, A. De Giulio, S. De Rosa, and S. De Stefano, *Tetrahedron*, 1989, 45, 6479.
- Alcyonium coralloides*; coralloidin A and B; A. Guerriero, B. Dematte', M. D'Ambrosio, and F. Pietra, *J. Nat. Prod.*, 1986, 49, 608.
- Alcyonium coralloides*; coralloidins C-E; M. D'Ambrosio, A. Guerriero, and F. Pietra, *Helv. Chim. Acta*, 1987, 70, 612.
- Alcyonium coralloides*; coralloidolide C, D, and E; M. D'Ambrosio, A. Guerriero, and F. Pietra, *Helv. Chim. Acta*, 1989, 72, 1590.
- Alcyonium coralloides*; coralloidolides A and B; M. D'Ambrosio, D. Fabbri, A. Guerriero, and F. Pietra, *Helv. Chim. Acta*, 1987, 70, 63.
- Alcyonium flaccidum*; cembranoids; Y. Kashman, S. Carmely, and A. Groweiss, *J. Org. Chem.*, 1981, 46, 3592.
- Alcyonium molle*; cladiellin-based diterpene; B. F. Bowden, J. C. Coll, and M. C. Dai, *Aust. J. Chem.*, 1989, 42, 665.
- Alcyonium palmatum*; furanosesquiterpene; G. Cimino, S. de Rosa, S. de Stefano, and Sodano, *J. Nat. Prod.*, 1984, 47, 877.
- Alcyonium* sp., *Cespitularia* sp.; guaiazulene, trisnorsesquiterpene; B. F. Bowden, J. C. Coll, and D. M., Tapiolas, *Aust. J. Chem.*, 1983, 36, 211.
- Alcyonium* sp.; 4-O-glycosides of 3b,4a-dihydroxy-5a-pregn-20-ene; M. Kobayashi, Y. Kiyota, S. Orito, Y. Kyogoku, and I. Kitagawa, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 3731.
- Alcyonium* sp.; alcyonide; M. Kobayashi, T. Yasuzawa, Y. Kobayashi, Y. Kyogoku, and I. Kitagawa, *Tetrahedron Lett.*, 1981, 22, 4445.
- Alcyonium utinomii*; cembranoids; Z. Kinamoni, A. Groweiss, S. Carmely, Y. Kashman, and Y. Loya, *Tetrahedron*, 1983, 39, 1643.
- Anemonia sulcata*; sphingosine der.; K. Chebaane and M. Guyot, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 1495.
- Anthelia edmondsoni*; waixenicin A and B; S. J. Coval, P. J. Scheuer, G. K. Matsumoto, and J. Clardy, *Tetrahedron*, 1984, 40, 3823.
- Anthelia glauca*; antheliolide A (synthesis); A. B. Smith, III, P. J. Carroll, Y. Kashman, and D. Green, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 3363.



- Anthelia glauca*; antheliolides A and B; D. Green, S. Carmely, Y. Benayahu, and Y. Kashaman, *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 1605.
- Anthelia glauca*; antheliolides A and B; A. Groweiss and Y. Kasham, *Tetrahedron*, 1983, 39, 3385.
- Anthelia glauca*; polyhydroxylated sterol; U. Sjostrand, L. Bohlin, L. Fisher, M. Colin, and C. Djerassi, *Steroids*, 1981, 38, 347.
- Anthoplexaura dimorpha*; dimorphosides A and B; N. Fusetani, K. Yasukawa, S. Matsunaga, and K. Hashimoto, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 1187.
- Astrogorgia* sp.; astrogorgin; N. Fusetani, H. Nagata, H. Hirota, and T. Tsuyuki, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 7079.
- Astroides calycularis*; 3-methyl-L-erythro biopterin; A. Aiello, E. Fattorusso, S. Magno, G. Misuraca, and E. Novellino, *Experientia*, 1987, 43, 924.
- Astroides calycularis*; aplysinopsin, 6-bromoaplysinopsin; E. Fattorusso, V. Lanzotti, S. Magno, and E. Novellino, *J. Nat. Prod.*, 1985, 48, 924.
- Briareum asbestinum*; asbestinin epoxide, asbestinin-5-acetate; S. J. Selover, P. Crews, B. Tagle, and J. Clardy, *J. Org. Chem.*, 1981, 46, 964.
- Briareum asbestinum*; asbestinins 1-5; D. B. Stierle, B. Carte', D. J. Faulkner, B. Tagle, and J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 5088.
- Briareum asbestinum*; brianthein V; S. J. Coval, S. Cross, G. Bernardinelli, and C. W. Jefford, *J. Nat. Prod.*, 1988, 51, 981.
- Briareum asbestinum*; briarein A; J. E. Burks, D. van der Helm, C. Y. Chang, and L. S. Ciereszko, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1977, 33, 704.
- Briareum polyanthes*; bissetone; J. H. Cardellina, II, R. L. Hendrickson, K. P. Manfredi, S. A. Strobel, and J. Clardy, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 727.
- Briareum polyanthes*; bissetone; M. Brehm, W. G. Dauben, P. Koehler, and F. W. Lichtenthaler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1987, 26, 1271.
- Briareum polyanthes*; brianthein; J. H. Cardellina, H. T. R. James, Jr., M. H. M. Chen, and J. Clardy, *J. Org. Chem.*, 1984, 49, 3398.
- Briareum polyanthes*; briantheins X-Z; S. H. Grode, T. R. James, Jr., and J. H. Cardellina, II, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 24, 691.
- Briareum polyanthes*; briantheins X-Z; S. H. Grode, T. R. James, Jr., J. H. Cardellina, II, and K. D. Onan, *J. Org. Chem.*, 1983, 48, 5203.
- Briareum* sp.; briarane der., cladiellin-based diterpenes, tricyclic diterpenes; B. F. Bowden, J. C. Coll, and I. M. Vasilescu, *Aust. J. Chem.*, 1989, 42, 1705.
- Briareum* sp.; briarane diterpenes; B. F. Bowden, J. C. Coll, I. M. Vasilescu, and P. N. Alderslade, *Aust. J. Chem.*, 1989, 42, 1727.
- Briareum steckei*; briaranes; B. F. Bowden, J. C. Coll, W. Patalinghug, B. W. Skelton, I. Vasilescu, and A. H. White, *Aust. J. Chem.*, 1987, 40, 2085.
- Bunodosoma caissarum*; caissarone; R. Zelnik, M. Haraguchi, A. K. Matida, D. Lavie, F. Frolow, and A. L. Weis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1986, 2051.

- Calliactis parasitica*; calliactine; E. Lederer, G. Teissier, and C. Hutter, *Bull. Soc. Chim. Fr., Mem.*, 1940, Series 5, Vol. 7, p. 608.
- Calliactis parasitica*; calliactine; G. Cimino, A. Crispino, S. de Rosa, S. de Stefano, M. Gavagnin, and G. Sodano, *Tetrahedron*, 1987, 43, 4023.
- Calvularia viridis*; stoloniferone A-D; M. Kobayashi, N. K. Lee, B. W. Son, K. Yanagi, Y. Kyogoku, and I. Kitagawa, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 5925.
- Calypogeia granulata*; trinoranastreptene; R. Takeda and K. Katoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1983, 56, 1265.
- Capnella erecta*; pregna-1,20-dien-3-one; A. J. Blackman, A. Heaton, B. W. Skelton, and A. H. White, *Aust. J. Chem.*, 1985, 38, 565.
- Capnella imbricata*; acetylated capnellanes; M. Kaisin, J. C. Braekman, D. Dalozé, and B. Tursch, *Tetrahedron*, 1985, 41, 1067.
- Capnella imbricata*; capnellane; A. M. Birch and G. Pattenden, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1985, 1913, ; T. Fujita, T. Ohtsuka, H. Shirahama, and T. Matsumoto, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 23, 4091; R. D. Little and G. L. Carroll, *ibid.*, 1981, 22, 4389; K. E. Stevens and L. A. Paquette, *ibid.*, p. 4393.
- Capnella imbricata*; capnellene der.; Y. M. Sheikh, G. Singy, M. Kaisin, H. Eggert, C. Djerassi, B. Tursch, D. Dalozé, and J. C. Braekman, *Tetrahedron*, 1976, 32, 1171.
- Capnella imbricata*; capnell-9(12)-ene (synthesis); M. Iyoda, T. Kushida, S. Kitami, and M. Oda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1987, 1607.
- Capnella imbricata*; capnell-9(12)-ene-2a-5b,8a,10b-tetraol, capnell-9(12)-ene-3b,8a,10b-triol; M. Kaisin, J. C. Braekamn, D. Dalozé, and B. Tursch, *Tetrahedron*, 1985, 41, 1067.
- Capnella imbricata*; capnell-9(12)-ene-2a-5b,8a,10b-tetraol, capnell-9(12)-ene-3b,8a,10b-triol (synthesis); T. Mase and M. Shibasaki, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 5245.
- Capnella imbricata*; capnell-9(12)-ene-2a-5b,8a,10b-tetraol; R.-S. Li, K. -H. Long, Z.-S. Fang, H.-W. Zhao, and M.-Y. Zhang, *Zhongshan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, 1985, No. 4, p. 17 (*Chem. Abstr.*, 1986, 105, 187928).
- Capnella imbricata*; capnell-9(12)-ene-8a,10b-diol; ; T. C. W. Mak, K.-L. Shi, R. S. Li, and K.-H. Long, *Zhongshan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, 1985, No. 4, p. 22 (*Chem. Abstr.*, 1987, 106, 33340).
- Capnella imbricata*; capnellenes; M. Kaisin, J. C. Braekamn, D. Dalozé, and B. Tursch, *Tetrahedron*, 1985, 41, 1067.
- Capnella imbricata*; D9(12)-capnellene (synthesis); D. P. Curran and M.-H. Chen, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 4991.
- Capnella imbricata*; D9(12)-capnellene (synthesis); E. Piers and V. Karunaratne, *Tetrahedron*, 1989, 45, 1089.
- Capnella imbricata*; D9(12)-capnellene (synthesis); G. Metha, A. N. Murthy, D. S. Reddy, and A. V. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 3443.
- Capnella imbricata*; D9(12)-capnellene (synthesis); G. T. Crisp, W. J. Scott, and J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 7500.
- Capnella imbricata*; D9(12)-capnellene (synthesis); H. J. Liu and M. G. Kulkarni, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 4847.
- Capnella imbricata*; D9(12)-capnellene (synthesis); J. R. Stille, and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 855.

- Capnella imbricata*; D9(12)-capnellene-8b,10a-diol (synthesis); G. Pattenden and S. J. Teague, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 23, 5471.
- Capnella imbricata*; D9(12)-capnellene-8b,10a-diol (synthesis); M. Ladlow, G. Pattenden, and S. J. Teague, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 3279.
- Capnella imbricata*; D9(12)-capnellene-8b,10a-diol, D9(12)-capnellene-3b,8b,10a-triol (synthesis); M. Shibasaki, T. Mase, and S. Ikegami, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 2090.
- Capnella imbricata*; D9(12)-capnellene-3b,8b,10a-triol; M. Kaisin, Y. M. Sheikh, L. J. Durham, C. Djerassi, B. Tursch, D. Daloz, J. C. Braekman, D. Losman, and R. Karlsson, *Tetrahedron Lett.*, 1974, 2239.
- Capnella imbricata*; D9(12)-capnellene; E. Ayanoglu, T. Gebreyesus, C. M. Beechan, C. Djerassi, and M. Kaisin, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 1671.
- Capnella imbricata*; precapnelladiene; E. Ayanoglu, T. Gebreyesus, C. M. Beechan, and C. Djerassi, *Tetrahedron*, 1979, 35, 1035.
- Capnella imbricata*; precapnelladiene (synthesis); G. Mehta and A. N. Murty, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1984, 1058.
- Capnella imbricata*; precapnelladiene (synthesis); G. Mehta and A. N. Murthy, *J. Org. Chem.*, 1987, 52, 2875.
- Capnella imbricata*; precapnelladiene (synthesis); W. A. Kinney, M. J. Coghlan, and L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 6868.
- Capnella imbricata*; tetraol; M. Kaisin, B. Tursch, J. P. Declercq, G. Germain, and M. Van Meerssche, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1979, 88, 253.
- Cavernulina grandiflora*; caverniculin der.; A. Clastres, P. Laboute, A. Ahond, C. Poupat, and P. Potier, *J. Nat. Prod.*, 1984, 47, 162.
- Cespitularia aff. subviridis*; palustrol; J. C. Braekamn, D. daloz, C. Stoller, and J.-P. Declercq, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1989, 98, 869.
- Cespitularia sp.*; cembranoids; K. P. Burns, R. Kazlauskas, P. T. Murphy, R. J. Wells, and P. Schonholzer, *Aust. J. Chem.*, 1982, 35, 85.
- Cespitularia sp.*; clavukerin A; B. F. Bowden, J. C. Coll, and D. M. Tapiolas, *Aust. J. Chem.*, 1983, 36, 211.
- Cespitularia sp.*; clavukerin A; M. Kobayashi, B. W. Son, M. Kido, Y. Kyogoku, and I. Kitagawa, *Chem. Pharm. Bull.*, 1983, 31, 2160.
- Cespitularia sp.*; diterpenes; B. F. Bowden, J. C. Coll, J. M. Gulbis, M. F. Mackay, and R. H. Willis, *Aust. J. Chem.*, 1986, 39, 803.
- Cespitularia sp.*; guaiazulene, trisnorsesquiterpene; B. F. Bowden, J. C. Coll, and D. M., Tapiolas, *Aust. J. Chem.*, 1983, 36, 211.
- Cespitularia sp.*; Efflatounaria sp.; B. F. Bowden, J. C. Coll, S. J. Mitchell, G. J. Stockie, and J. F. Blount, *Aust. J. Chem.*, 1978, 31, 2039.
- Cespitularia sp.*; furans, atractylon; B. F. Bowden, J. C. Braekman, J. C. Coll, and S. J. Mitchell, *Aust. J. Chem.*, 1980, 33, 927.
- Cespitularia sp.*; neodolabelline; M. Kobayashi, B. W. Son, T. Fujiwara, Y. Kyogoku, and I. Kitagawa, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 5543.
- Cladiella nephthea*; benzoquinone, benzopyrans; B. F. Bowden and J. C. Coll, *Aust. J. Chem.*, 1981, 34, 2677.

- Cladiella nephthea*; cladiellin; J. E. Hochlowski and D. J. Faulkner, *Tetrahedron Lett.* , 1980, 21, 4055.
- Cladiella* sp.; cladiellin, acetoxycladiellin; R. Kazlauskas, P. T. Murphy, R. J. Wells, and P. Schonholzer, *Tetrahedron Lett.* , 1977, 4643.
- Cladiella* sp.; triol; Y. Uchio, M. Nakatani, T. Hase, M. Kodama, S. Usui, and Y. Fukazawa, *Tetrahedron Lett.* , 1989, 30, 3331.
- Clavularia inflata*; aromadendranetriol, 12-acetoxysinularene, 12-acetoxycyclosinularene; J. C. Braekman, D. Dalozé, A. DuPont, B. Tursch, J. P. Declercq, G. Germain, and M. Van Meerse, *Tetrahedron*, 1981, 37, 179.
- Clavularia inflata* var. *luzoniana*; inflatene (clavukerin B); R. R. Izac, W. Fenical, and J. M. Wright, *Tetrahedron Lett.* , 1984, 25, 1325.
- Clavularia inflata*; tricyclic diterpene; J. C. Braekman, D. Dalozé, R. Schubert, M. Albericci, B. Tursch, and R. Karlsson, *Tetrahedron*, 1978, 34, 1551.
- Clavularia keollikeri*; clavularin A and B; M. Endo, M. Nakagawa, Y. Hamamoto, and T. Nakanishi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1983, 322.
- Clavularia keollikeri*; clavularin A and B; M. Endo, M. Nakagawa, Y. Hamamoto, and T. Nakanishi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1983, 980.
- Clavularia keollikeri*; clavularin B (synthesis); R. Urech, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* , 1984, 989.
- Clavularia keollikeri*; clavukerin A-C; M. Kobayashi, B. W. Son, Y. Kyogoku, and I. Kitagawa, *Chem. Pharm. Bull.*, 1984, 32, 1667.
- Clavularia keollikeri*; clavukerin A; M. Kobayashi, B. W. Son, M. Kido, Y. Kyogoku, and I. Kitagawa, *Chem. Pharm. Bull.*, 1983, 31, 2160.
- Clavularia keollikeri*; clavuline A (synthesis); I. W. J. Still and Y. Shi, *Tetrahedron Lett.* , 1987, 28, 2489.
- Clavularia keollikeri*; clavuline B; R. Urech, *Aust. J. Chem.*, 1986, 39, 433.
- Clavularia keollikeri*, *Clavularia inflata*; aromadendranetriol, 12-acetoxysinularene, 12-acetoxycyclosinularene; J. C. Braekman, D. Dalozé, A. DuPont, B. Tursch, J. P. Declercq, G. Germain, and M. Van Meerse, *Tetrahedron*, 1981, 37, 179.
- Clavularia keollikeri*; neodolabelline; M. Kobayashi, B. W. Son, T. Fujiwara, Y. Kyogoku, and I. Kitagawa, *Tetrahedron Lett.* , 1984, 25, 5543.
- Clavularia keollikeri*; *Parerythropodium fulvum*; bicyclogermacrene; B. F. Bowden, J. C. Coll, S. J. Mitchell, J. L. E. Nrmorin, and S. Sternhell, *Tetrahedron Lett.* , 1980, 21, 3105.
- Clavularia* sp.; diterpenes; L. Jin-Cui, Z. Zhi-Ming, X. Zong-Xiang, N. Chao-Zou, and W. Yu-Lin, *Huaxue Xuebao*, 1987, 45, 5582.
- Clavularia* sp.; stolonidiol, claenone; K. Mori, K. Iguchi, N. Yamada, Y. Yamada, and Y. Inouye, *Tetrahedron Lett.* , 1987, 28, 5673.
- Clavularia* sp.; stolonidiol, claenone; K. Mori, K. Iguchi, N. Yamada, Y. Yamada, and Y. Inouye, *Chem. Pharm. Bull.*, 1988, 36, 2840.
- Clavularia violacea*; pachyclavularolide; W. Inman and P. Crews, *J. Org. Chem.* , 1989, 54, 2526.
- Clavularia viridis*; claviridenone A-D; M. Kobayashi, T. Yasuzawa, M. Yoshihara, H. Akutsu, Y. Kyogoku, and I. Kitagawa, *Tetrahedron Lett.* , 1982, 23, 5331.

- Clavularia viridis*; claviridenones A-D; I. Kitagawa, M. Kobayashi, T. Yasuzawa, B. W. Son, M. Yoshihara, and Y. Kyogoku, *Tetrahedron*, 1985, 41, 995.
- Clavularia viridis*; claviridenones; M. Kobayashi, T. Yasuzawa, M. Yoshihara, B. W. Son, Y. Kyogoku, and I. Kitagawa, *Chem. Pharm. Bull.*, 1983, 31, 1440.
- Clavularia viridis*; 20-acetoxy clavulone I-III; K. Iguchi, Y. Yamada, H. Kikuchi, and Y. Tsukitani, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 24, 4433.
- Clavularia viridis*; chlorovulone I-III, bromovulone I, iodovulone I; K. Iguchi, S. Kaneta, K. Mori, Y. Yamada, A. Honda, and Y. Mori, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 5787.
- Clavularia viridis*; chlorovulone I-III, bromovulone I, iodovulone I; K. Iguchi, S. Kaneta, K. Mori, Y. Yamada, A. Honda, and Y. Mori, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1986, 981.
- Clavularia viridis*; chlorovulone II (synthesis); H. Nagaoka, K. Iguchi, T. Miyakoshi, N. Yamada, and Y. Yamada, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 223.
- Clavularia viridis*; clavulone I-III; H. Kikuchi, Y. Tsukitani, K. Iguchi, and Y. Yamada, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 23, 5171.
- Clavularia viridis*; clavulone II (synthesis); H. Nagaoka, T. Miyakoshi, and Y. Yamada, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 3621.
- Clavularia viridis*; clavulone II (synthesis); M. Shibasaki and Y. Ogawa, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 3841.
- Clavularia viridis*; clavulones; E. J. Corey, P. T. Nansbury, Jr., and Y. Yamada, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 4171.
- Clavularia viridis*; clavulones; H. Kikuchi, Y. Tsukitani, K. Iguchi, and Y. Yamada, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 24, 1549.
- Clavularia viridis*; clavulone analogue (synthesis); H. Nagaoka, T. Miyakoshi, J. Kasuga, and Y. Yamada, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 5053.
- Clavularia viridis*; Pseudoplexaura porosa, preclavulone A; E. J. Corey and S. P. T. Matsuda, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 4247.
- Clavularia viridis*; epoxyprostanoid; K. Iguchi, S. Kaneta, K. Mori, and Y. Yamada, *Chem. Pharm. Bull.*, 1987, 35, 4375.
- Clavularia viridis*; K. Iguchi, S. Kaneta, H. Nagaoka, and Y. Yamada, *Chem. Lett.*, 1989, 157.
- Corallium* sp.; coraxenolide A, B, C, and C', corabohcin; R. E. Schwartz, P. J. Scheuer, V. Zabel, and W. H. Watson, *Tetrahedron*, 1981, 37, 2725.
- Dendrophyllia* sp.; aplysinopsin der.; G. Guella, I. Mancini, H. Zibrowius, and F. Pietra, *Helv. Chim. Acta*, 1989, 72, 1444.
- Echinopora lamellosa*; echinolactone A and B; R. Sanduja, a. J. Weinheimer, M. Alam, M. B. Hossain, and D. van der Helm, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 1091.
- Echinopora lamellosa*; smilagenin, neodunol methyl ether, glycyrrhetic acid, 3b-acetoxy-11-deoxoglycyrrhetic acid; R. Sanduja, G. E. Martin, A. J. Weinheimer, M. Alam, M. B. Hossain, and D. van der Helm, *J. Heterocycl. Chem.*, 1984, 21, 845.
- Efflatounaria* sp., *Cespitularia* sp.; furans, atractylon; B. F. Bowden, J. C. Brackman, J. C. Coll, and S. J. Mitchell, *Aust. J. Chem.*, 1980, 33, 927.

- Eunicea succinea*; peunicin; C. Y. Chang, L. S. Ciereszko, M. B. Hossain, and D. van der helm, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1980, 36, 731.
- Eunicella cavolini*; prena-4,20-dien-11a-ol-3-one; G. Cimino, B. Desiderio, S. De Stefano, and G. Sodano, *Experientia*, 1979, 35, 298.
- Eunicella stricta*; eunicellin; O. Kennard, D. G. Watson, L. Riva, di Sanseverino, B. Tursch, R. Bosmans, and C. Djerassi, *Tetrahedron Lett.*, 1968, 2879.
- Euplexaura erecta*; guaiazulene; N. Fusetani, S. Matsunaga, and S. Konosu, *Experientia*, 1981, 37, 680.
- Euplexaura sp.*; moritoxide; N. Fusetani, K. Yasukawa, S. Matsunaga, and K. Hashimoto, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 6449.
- Euplexaura flava*; r-lactones; H. Kikuchi, Y. Tsukitani, H. Nakanishi, I. Shimizu, S. Saitoh, K. Iguchi, and Y. Yamada, *Chem. Lett.*, 1982, 233; H. Kikuchi, Y. Tsukitani, H. Nakanishi, I. Shimizu, S. Saitoh, K. Iguchi, and Y. Yamada, *Chem. Pharm. Bull.*, 1983, 31, 1172
- Garveia annulata*; anthracenone der.; E. Fahy and R. J. Andersen, *Can. J. Chem.*, 1987, 65, 376.
- Garveia annulata*; anthracenone der.; E. Fahy, R. J. Andersen, C.-F. Xu, and J. Clardy, *J. Org. Chem.*, 1986, 51, 5145.
- Garveia annulata*; garveatin A; E. Fahy, R. J. Andersen, C.-H. He, and J. Clardy, *J. Org. Chem.*, 1985, 50, 1149.
- Garveia annulata*; garveatins B and C, 2-hydroxygarvin A, garvin A quinone; E. Fahy, R. J. Andersen, G. D. van Duyne, and J. Clardy, *J. Org. Chem.*, 1985, 51, 57.
- Gerardia savaglia*; ecdysterone; A. Stuarao, A. Guerriero, R. De Clauser, and F. Pietra, *Experientia*, 1982, 38, 1184.
- Gerardia savaglia*; gerardiasterone; A. Guerriero, P. Traldi, and F. Pietra, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1986, 40.
- Gerardia sp.*; pseudozoanthoxanthins; R. E. Schwartz, M. B. Yunker, P. J. Scheuer, and T. Ottersen, *Can. J. Chem.*, 1979, 57, 1707.
- Gersemia rubiformis*; gersamolide, rubifolide, epilophodione; D. Williams, R. J. Andersen, G. D. van Duyne, and J. Clardy, *J. Org. Chem.*, 1987, 52, 332.
- Gersemia rubiformis*; gersolide; D. E. Williams, R. J. Andersen, L. Parkanyi, and J. Clardy, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 5079.
- Gersemia rubiformis*; isogersemolides A and B, isoepliphodiones A-C, rubifol, 3-acetoxy-b-cubebene; D. E. Williams, R. J. Andersen, J. F. Kingston, and A. G. Fallis, *Can. J. Chem.*, 1988, 66, 2928.
- Gersemia rubiformis*; pregnane der.; J. F. Kingston and A. G. Fallis, *Can. J. Chem.*, 1982, 60, 820.
- Gersemia rubiformis*; pregnane der.; J. F. Kingston, B. Gregory, and A. G. Fallis, *Tetrahedron Lett.*, 1977, 4261.
- Gersemia rubiformis*; pregnane der.; J. F. Kingston, B. Gregory, and A. G. Fallis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1979, 2064.
- Heteroxenia fuscescens*; (+)-a-muurolene; Y. Kashman, A. Rudi, and N. Gutman-Nave, *Tetrahedron*, 1978, 34, 1227.
- Hydrallmania falcata*; hydrallmanol A; C. Pathirana, R. J. Andersen, and J. C. L. Wright, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 1487.
- Isis hippuris*; hippurin-1; R. Kazlauskas, P. T. Murphy, R. J. Quinn, R. J. Wells, and P. Scho'nholzer, *Tetrahedron Lett.*, 1977, 4439.

- Isis hippuris; hippurin-1; T. Higa, J. Tanaka, and K. Tachibana, *Tetrahedron Lett.*, 1981, 22, 2777.
- Isis hippuris; hippurin-1; T. Higa, J. Tanaka, Y. Tsukitani, and H. Kikuchi, *Chem. Lett.*, 1981, 1647.
- Isis hippuris; hippurins; C. B. Rao, K. V. Ramana, D. V. Rao, E. Fahy, and D. J. Faulkner, *J. Nat. Prod.*, 1988, 51, 954.
- Isis hippuris; polyoxygenated gorgosterol der.; J. Tanaka, T. Higa, K. Tachibana, and T. Iwashita, *Chem. Lett.* 1982, 1295.
- Junceella fragilis*; junceellin; Y. Lin and K. Long, *Zhongshan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, 1984, 2, 46.
- Junceella fragilis*; junceelloides A-D; J. Shin, M. Park, and W. Fenical, *Tetrahedron*, 1989, 45, 1633.
- Junceella fragilis*; praecolide; J. Dai, Z. Wan, Z. Rao, D. Liang, Z. Fang, Y. Luo, and K. Long, *Scientia Sinica*, 1985, 28, 1131.
- Leiopathes* sp.; leiopathic acid; A. Guerriero, M. D'Ambrosio, and F. Pietra, *Helv. Chim. Acta*, 1988, 71, 1094.
- Lemnalia africana*; africanol (synthesis); L. A. Paquette and W. H. Ham, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 2341.
- Lemnalia africana*; africanol; B. Tursch, J. C. Braekman, D. Daloze, P. Fritz, A. Kelecom, R. Karlsson, and D. Losman, *Tetrahedron Lett.*, 1974, 747.
- Lemnalia africana*; eremophilane der.; R. R. Izac, W. Fenical, B. Tagle, and J. Clardy, *Tetrahedron*, 1981, 37, 2569.
- Lemnalia africana*; germacrene alcohol; R. R. Izac, M. M. Bandurraga, J. M. Wasyluk, F. W. Dunn, and W. Fenical, *Tetrahedron*, 1982, 38, 301.
- Lemnalia africana*; norsesquiterpenes; B. F. Bowden, J. C. Coll, S. J. Mitchell, B. W. Skelton, and A. H. White, *Aust. J. Chem.*, 1980, 33, 2737.
- Lemnalia carnosa*; lemnacarnol; B. Tursch, M. Colin, D. Daloze, D. Losman, and R. Karlsson, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1975, 84, 81.
- Lemnalia cervicornis*; B. F. Bowden, J. C. Coll, L. M. Engelhardt, D. M. Tapiolas, and A. H. White, *Aust. J. Chem.*, 1986, 39, 103.
- Lemnalia humesi*; aristolane der.; B. F. Bowden, J. C. Coll, and S. J. Mitchell, *Aust. J. Chem.*, 1980, 33, 681.
- Lemnalia* sp., *Paralemnalia* sp.; 7-epi-lemnialactone; A. Ahond, A. Chiaroni, J. C. Coll, J. D. Fourneron, C. Riche, J. C. Braekman, D. Daloze, B. Tursch, and P. J. Dunstan, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1979, 88, 313.
- Lemnalia* sp., *Paralemnalia* sp.; 7-epi-lemnialactone; M. Dischmann, L. Ernst, and H. Wolf, *Liebigs Ann. Chem.*, 1989, 727.
- Lemnalia* sp., *Paralemnalia* sp.; lemnacarnol, lemnialactone; D. Daloze, J. C. Braekman, P. Georget, and B. Tursch, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1977, 86, 47.
- Lemnalia tenuis*; lemnialol (synthesis); Y. S. Kulkarni, M. Niwa, E. Ron, and B. B. Snider, *J. Org. Chem.*, 1987, 52, 1568.
- Lemnalia tenuis*; lemnialol; H. Kikuchi, T. Manda, K. Kobayashi, Y. Yamada, and K. Iguchi, *Chem. Pharm. Bull.*, 1983, 31, 1086.
- Lemnalia tenuis*; lemnialol; H. Kikuchi, Y. Tsukitani, Y. Yamada, K. Iguchi, S. A. Drexler, and J. Clardy, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 23, 1063.

- Leptogorgia sarmentosa*; polyoxygenated cholestenone der.; G. Cimino, S. De Rosa, S. De Stefano, G. Scognamiglio, and G. Sodano, *Tetrahedron Lett.*, 1981, 22, 3013.
- Leptogorgia sarmentosa*; polyoxygenated cholestenone der.; R. Benvegnu', G. Cimino, S. De Rosa, and S. De Stefano, *Experientia*, 1982, 38, 1443.
- Leptogorgia setacea*; 11b,12b-epoxy-pukalide; M. B. Ksebati, L. S. Ciereszko, and F. J. Schmitz, *J. Nat. prod.*, 1984, 47, 1009.
- Leptopsammia pruvoti*; aplysinopsin der.; G. Guella, I. Mancini, H. Zibrowius, and F. Pietra, *Helv. Chim. Acta*, 1988, 71, 773.
- Litophyton* sp.; lithophynins A-C; M. Ochi, K. Futatsugi, H. Kotsuki, M. Ishii, and K. Shibata, *Chem. Lett.*, 1987, 2207.
- Litophyton* sp.; lithophynins A-C; M. Ochi, K. Futatsugi, Y. Kume, H. Kotsuki, K. Asao, and K. Shibata, *Chem. Lett.*, 1988, 1661.
- Litophyton* sp.; lithophytolide; M. Ochi, K. Futatsugi, Y. Kume, H. Kotsuki, K. Asao, and K. Shibata, *Heterocycles*, 1989, 29, 39.
- Litophyton viridis*; 2-hydroxynephtenol; B. Tursch, J. C. Braekman, and D. Dalozze, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1975, 84, 767.
- Litophyton viridis*; litosterol, 5,6-epoxylitosterol; K. Iguchi, S. Saitoh, and Y. Yamada, *Chem. Pharm. Bull.*, 1989, 37, 2553.
- Lobophyton michaelae*; J. C. Coll, S. J. Mitchell, and G. J. Stockie, *Aust. J. Chem.*, 1977, 30, 1859.
- Lobophytum carnatum*; N. A. Latyshev, V. V. Bezuglov, L. S. Kogtev, N. K. Hung, V. L. Sadovskaya, B. V. Rozynov, and L. D. Bergel'son, *Biol. Morya*, 1986, No. 2, p. 65 (*Sov. J. Mar. Bio.*, 1986, 12, 116).
- Lobophytum crassum*; crassolide; B. Tursch, J. C. Braekman, D. Dalozze, H. Dedeurwarder, and R. Karlsson, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1978, 87, 75.
- Lobophytum crassum*; isolobophytolide (synthesis); J. A. Marshall and R. C. Andrews, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 5197; J. A. Marshall, R. C. Andrews, and L. Lebiada, *J. Org. Chem.*, 1987, 52, 2378.
- Lobophytum crassum*; isolobophytolide; B. F. Bowden, J. A. Brittle, J. C. Coll, N. Liyanage, S. J. Mitchell, and G. J. Stockie, *Tetrahedron Lett.*, 1977, 3661.
- Lobophytum cristigalli*; cembranoides; B. F. Bowden, J. C. Coll, M. S. L. de Costa, M. F. Mackay, M. Mahendran, E. D. de Silva, and R. H. Willis, *Aust. J. Chem.*, 1984, 37, 545.
- Lobophytum cristigalli*; lobophytolide; B. Tursch, J. C. Braekman, D. Dalozze, M. Herin, and R. Karlsson, *Tetrahedron Lett.*, 1974, 3769.
- Lobophytum cristigalli*; lobophytolide; R. Karlsson, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1977, 33, 2032.
- Lobophytum denticulatum*; denticulatolide; T. Kusumi, I. Ohtani, Y. Inoue, and H. kakisawa, *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 4731.
- Lobophytum denticulatum*; denticulatolide; Y. Fukazawa, S. Usui, Y. Uchio, Y. Shiobara, and M. Kodama, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 1825.
- Lobophytum denticulatum*; denticulatolide; Y. Uchio, S. Eguchi, J. Kuramoto, M. Nakayama, and T. Hase, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 4487.



- Lobophytum denticulatum*; 13-hydroxyneocembrene, (3E,7E,11E)-cembra-3,7,11,15-tetraen-14-ol; M. Aoki, T. Kato, Y. Uchio, M. Nakayama, and M. Kodama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1985, 58, 779.
- Lobophytum denticulatum*; mayol; Y. Uchio, H. Nabeya, M. Nakayama, S. Hayashi, and T. Hase, *Tetrahedron Lett.*, 1981, 22, 1689.
- Lobophytum depressum*; prostaglandin der.; S. Carmely, Y. Kashman, Y. Loya, and Y. Benayahu, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21, 875.
- Lobophytum depressum*; sterols; S. Carmely and Y. Kashman, *Tetrahedron*, 1981, 37, 2397.
- Lobophytum depressum*; sterols; Y. Kashman and S. Carmely, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21, 4939.
- Lobophytum hedleyi*; B. F. Bowden, J. C. Coe, N. Liyanage, S. J. Mitchell, G. J. Stockie, and I. A. Van Altena, *Aust. J. Chem.*, 1978, 31, 163; R. W. Dunlop and R. J. Wells, *ibid.*, 1979, 32, 1345.
- Lobophytum hedleyi*; lobohedleolide; Y. Uchio, J. Toyota, H. Nozaki, M. Nakayama, Y. Nishizono, and T. Hase, *Tetrahedron Lett.*, 1981, 22, 4089.
- Lobophytum michaelae*; cembranolide (synthesis); J. A. Marshall and S. L. Crooks, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 5081.
- Lobophytum michelae*; cembranolide (synthesis); J. A. Marshall, S. L. Crooks, and B. S. Dehoff, *J. Org. Chem.*, 1988, 53, 1616.
- Lobophytum michelae*; cembranolide (synthesis); M. A. Tius, *Chem. Rev.*, 1988, 88, 719.
- Lobophytum michaelae*; cembranolide; J. C. Coll, S. J. Mitchell, and G. H. Stokie, *Aust. J. Chem.*, 1977, 30, 1859.
- Lobophytum michaelae*; cembranoids; A. Ahond, B. F. Bowden, J. C. Coll, J.-D. Fourneron, and S. J. Mitchell, *Aust. J. Chem.*, 1979, 32, 1273.
- Lobophytum microlobulatum*; 3,4-epoxynephenol, decaryiol; J. C. Coll, B. F. Bowden, G. M. Ko'nig, R. Braslau, and I. R. Price, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1986, 95, 815.
- Lobophytum pauciflorum*; a-keto-epoxide, hydroxy ketone; B. F. Bowden, J. C. Coll, A. Heaton, G. Ko'nig, M. A. Bruck, R. E. Cramer, D. M. Klein, and P. J. Scheuer, *J. Nat. Prod.*, 1987, 50, 650.
- Lobophytum pauciflorum*; a-keto-epoxide, hydroxy ketone; Y. Yamada, S. Suzuki, K. Iguchi, K. Hosaka, H. Kikuchi, Y. Tsukitani, H. Horiai, and F. Shibayama, *Chem. Pharm. Bull.*, 1979, 27, 2394; Y. Yamada, S. Suzuki, K. Iguchi, H. Kikuchi, Y. Tsukitani, H. Horiai, and F. Shibayama, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21, 3911.
- Lobophytum pauciflorum*; cembranoids; Y. Kashman, M. Bodner, Y. Loya, and Y. Benayahu, *Isr. J. Chem.*, 1977, 16, 1.
- Lobophytum* sp.; a-keto-epoxide; B. F. Bowden, J. C. Coll, S. J. Mitchell, and G. J. Stockie, *Aust. J. Chem.*, 1978, 31, 1303.
- Lobophytum* sp.; carbocyclic cembranolide; K. Long, J. Su, and Z. Jian, *Zhongshan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, 1981, No. 2, p. 8.
- Lobophytum* sp.; cembranoids; B. F. Bowden, J. C. Coll. and D. M. Tapiolas, *Aust. J. Chem.*, 1983, 36, 2289.
- Lobophytum* sp.; lobolide; Y. Kashman and A. Groweiss, *Tetrahedron Lett.*, 1977, 1159.
- Lophogorgia alba*; isolophodione, epoxylophodione, lophodione; M. M. Bandurraga, B. McKittrick, W. Fenical, E. Atnold, and J. Clardy, *Tetrahedron*, 1982, 38, 305.

- Lophogorgia sp.; lophotoxin; M. G. Missakian, B. J. Burreson, and P. J. Scheuer, *Tetrahedron*, 1975, 31, 2513.
- Lophogorgia sp.; lophotoxin; P. Culver, W. Fenical, and P. Taylor, *J. Biol. Chem.*, 1984, 259, 3763.
- Lophogorgia sp.; lophotoxin; W. Fenical, R. K. Okuda, M. M. Bandurraga, P. Culver, and R. S. Jacobs, *Science*, 1981, 212, 1512.
- Minabea sp.; minabein 1-10; M. B. Ksebati and F. J. Schmitz, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1986, 95, 835.
- Minabea sp.; withanolide; M. B. Ksebati and F. J. Schmitz, *J. Org. Chem.*, 1988, 53, 3926.
- Muricea fruticosa; muricins 1-4; M. M. Bandurraga and W. Fenical, *Tetrahedron*, 1985, 41, 1057.
- Muricella sp.; ophirin; Y. Kashman, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21, 879.
- Nephthea brassica; cembranoids; A. J. Blackman, B. F. Bowden, J. C. Coll, B. Frick, M. Mahendran, and S. J. Mitchell, *Aust. J. Chem.*, 1982, 35, 1873.
- Nephthea chabrolii; germacrene-C; B. F. Bowden, J. C. Coll, and S. J. Mitchell, *Aust. J. Chem.*, 1980, 33, 1833.
- Nephthea chabrolii; xeniaphyllanes; A. Ahond, B. F. Bowden, J. C. Coll, J.-D. Fourneron, and S. J. Mitchell, *Aust. J. Chem.*, 1981, 34, 2657.
- Nephthea sp.; cembranoids; D. J. Vanderah, N. Rutledge, F. J. Schmitz, and L. S. Ciereszko, *J. Org. Chem.*, 1978, 43, 1614.
- Nephthea sp.; cembranoids; S. E. Poet and B. N. Ravi, *Aust. J. Chem.*, 1982, 35, 77.
- Nephthea sp.; ent-oplopanone, nephtenol, nephtheoxydiol, nephtediol, nephtene; I. Kitagawa, Z. Cui, B. W. Son, M. Kobayashi, and Y. Kyogoku, *Chem. Pharm. Bull.*, 1987, 35, 124.
- Nephthea sp.; eudesma-4,7(11)-dien-8b-ol, eudesma-4,7(11)-dien-8-one; J. C. Coll, B. F. Bowden, D. M. Tapiolas, R. H. Willis, P. Djura, M. Streamer, and L. Trott, *Tetrahedron*, 1985, 41, 1085.
- Pachyclavularia violacea; pachyclavulariadiol; B. F. Bowden, J. C. Coll, S. J. Mitchell, C. L. Raston, G. J. Stockie, and A. H. White, *Aust. J. Chem.*, 1979, 32, 2265.
- Pacifigorgia cf. adamsii; pacifigorgiol; R. R. Izac, S. E. Poet, W. Fenical, D. Van Engen, and J. Clardy, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 23, 3743.
- Pacifigorgia exima; K. Hirotsu and J. Clardy, personal communication.
- Pacifigorgia exima; R. P. Walker, unpublished research.
- Palythoa toxica; palytoxin; D. Uemura, K. Ueda, Y. Hirata, H. Naoki, and T. Iwashita, *Tetrahedron Lett.*, 1981, 22, 2781.
- Palythoa toxica; palytoxin; R. E. Moore and G. Bartolini, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 2491.
- Palythoa toxica; palytoxin; R. E. Moore and P. J. Scheuer, *Science*, 1971, 172, 495.
- Palythoa toxica; palytoxin; R. E. Moore, G. Bartolini, J. Barchi, A. A. Bothner-by, J. Dadok, and J. Ford, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 3776.
- Palythoa toxica; palytoxin; Y. Shimizu, *Nature (London)*, 1983, 302, 212.
- Palythoa toxica; palytoxin carboxylic acid, palytoxin amide (synthesis); R. W. Armstrong, J.-M. Beau, S. H. Cheon, W. J. Christ, H. Fujioka, W.-H. Ham, L. D. Hawkins, H. Jin, S. H. Kang, Y. Kishi, M. J. Martinelli, W.

- W. McWhorter, Jr., M. Mizuno, M. Nakata, A. E. Stutz, F. X. Talamas, M. Taniguchi, J. A. Tino, K. Ueda, J. Uenishi, J. B. White, and M. Yonaga, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 7530.
- Palythoa toxica*; palytoxin (synthesis); L. L. Klein, W. W. McWhorter, Jr., S. S. Ko, K.-P. Pfaff, Y. Kishi, D. Uemura, and Y. Hirata, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 7362; S. S. Ko, J. M. Yonaga, Y. Kishi, D. Uemura, and Y. Hirata, *ibid.*, p. 7364; H. Fujioka, W. J. Christ, J. K. Cha, J. Leder, Y. Kishi, D. Uemura, and Y. Hirata, *ibid.*, p. 7367; J. K. Cha, W. J. Christ, J. M. Finan, H. Fujioka, Y. Kishi, K. L. Klein, S. S. Ko, J. Leder, W. W. McWhorter, Jr., K.-P. Pfaff, M. Yonaga, D. Uemura, and Y. Hirata, *ibid.*, p. 7369.
- Palythoa tuberculosa*; homopalytoxin, bishomopalytoxin, neopalytoxin, deoxypalytoxin; D. Uemura, Y. Hirata, T. Iwashita, and H. Noaki, *Tetrahedron*, 1985, 41, 1007.
- Palythoa tuberculosa*; mycosporine-Gly; S. Ito and Y. Hirata, *Tetrahedron Lett.*, 1977, 2429.
- Palythoa tuberculosa*; palythazine, isopalythazine; D. Uemura, Y. Toya, I. Watanabe, and Y. Hirata, *Chem. Lett.*, 1979, 1481.
- Palythoa tuberculosa*; palythinol, palythene; S. Takano, D. Uemura, and Y. Hirata, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 4909.
- Paragorgia arborea*; arboxeniolide 1, coraxeniolide B and C; M. D'Ambrosio, A. Guerriero, and F. Pietra, *Z. Naturforsch. Sect. C*, 1984, 39, 1180.
- Paralemnalia digitiformis*; A. Ahond, J. C. Coll, and J. D. Fourneron, *Tetrahedron Lett.*, 1979, 1879; A. Ahond, A. Chiaroni, J. C. Coll, J. C. Fourneron, C. Riche, J. C. Braekman, D. Dalozé, B. Tursch, and P. J. Dunstan, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1979, 88, 313.
- Paralemnalia* sp.; 7-epi-lemnalactone; A. Ahond, A. Chiaroni, J. C. Coll, J. D. Fourneron, C. Riche, J. C. Braekman, D. Dalozé, B. Tursch, and P. J. Dunstan, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1979, 88, 313.
- Paralemnalia* sp.; 7-epi-lemnalactone; M. Dischmann, L. Ernst, and H. Wolf, *Liebigs Ann. Chem.*, 1989, 727.
- Paralemnalia* sp.; lemnacarnol, lemnalactone; D. Dalozé, J. C. Braekman, P. Georget, and B. Tursch, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1977, 86, 47.
- Paralemnalia thyrsoides*; norsesquiterpenes; R. R. Izac, P. Schneider, M. Swain, and W. Fenical, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 23, 817.
- Paralemnalia thyrsoides*; sesquiterpenes, 2-deoxylemnacarnol; B. F. Bowden, J. C. Coll, and S. J. Mitchell, *Aust. J. Chem.*, 1980, 33, 885.
- Paramuricea chamaeleon*; linderazulene; B. Alpertunga, S. Imre, H. J. Cowe, P. J. Cox, and R. H. Thompson, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 24, 4461.
- Paramuricea chamaeleon*; linderazulene; S. Imre, R. H. Thompson, and B. Yalhi, *Experientia*, 1981, 37, 442.
- Parazoanthus gracilis*; nitrogenous pigments; Y. Komoda, M. Shimizu, and M. Ishikawa, *Chem. Pharm. Bull.*, 1984, 32, 3873.
- Parazoanthus* sp.; R. E. Schwartz, M. B. Yunker, P. J. Scheuer, and T. Ottersen, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 2235.
- Parerythropodium fulvum*; bicyclogermacrene; B. F. Bowden, J. C. Coll, S. J. Mitchell, J. L. E. Nrmorin, and S. Sternhell, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21, 3105.
- Placogorgia*, sp.; linderazulene; M. K. W. Li and P. J. Scheuer, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 2109.
- Plexaura flava*; lactones (synthesis); R. M. Ortuno, J. Bigorra, and J. Font, *Tetrahedron*, 1988, 44, 5139.
- Plexaura flava*; r-lactones; B. N. Ravi and R. J. Wells, *Aust. J. Chem.*, 1982, 35, 105.
- Plexaura homomalla*; eicosanoids; A.R. Brash, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 1891.

- Plexaura homomalla; eicosanoids; S. W. Baertschi, A. R. Brash, and T. M. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 5003.
- Plexaura sp.; dihydroplexauroalone, dehydroplexauroalone; W. R. Chan, W. F. Tinto, P. S. Manchand, L. J. Todaro, and L. S. Ciereszko, *Tetrahedron*, 1989, 45, 103.
- Plexaureides praelonga; praelolide; Y. Luo, K. Long, and Z. Fang, *Zhongshan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, 1983, No. 1, p. 83.
- Plexaurella grisea; (+)-a-santalene; Y. Gopichand, F. J. Schmitz, and P. G. Schmidt, *J. Org. Chem.*, 1980, 45, 2523.
- Primnoeides sp.; sesquiterpenes; R. C. Cambie, P. A. Craw, J. S. Buckelton, G. R. Clark, and C. E. F. Rickard, *Aust. J. Chem.*, 1988, 41, 365.
- Pseudoplexaura crassa; crassin acetate; L. S. Ciereszko and T. K. B. Karns, In *Biology and Geology of Coral Reefs* (Edited by O. A. Jones and R. Endean), 1973, Academic Press, New York.
- Pseudoplexaura porosa; crassin; J. E. McMurray and R. G. Dushin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 8928.
- Pseudoplexaura porosa, preclavulone A; E. J. Corey and S. P. T. Matsuda, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 4247.
- Pseudoplexaura sp.; crassin acetate; M. B. Houssain and D. van der Helm, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1969, 88, 1413.
- Pseudoplexaura wagenaari; pregnene glycoside; J. M. Wasyluk, G. E. Martin, A. J. Weinheimer, and M. Alam, *J. Nat. Prod.*, 1989, 52, 391.
- Pseudopterogorgia acerosa; pseudopterolide; M. M. Bandurraga, W. Fenical, S. F. Donovan, and J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 6463.
- Pseudopterogorgia bipinnata; bipinnatins A-D; A. E. Wright, N. S. Burres, and G. K. Schulte, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 3491.
- Pseudopterogorgia elisabethae; pseudopterosin A; C. A. Broka, S. Chan, and B. Peterson, *J. Org. Chem.*, 1988, 53, 1584.
- Pseudopterogorgia elisabethae; pseudopterosins A-D; S. A. Look, W. Fenical, G. K. Matsumoto, and J. Clardy, *J. Org. Chem.*, 1986, 51, 5140.
- Pseudopterogorgia elisabethae; pseudopterosins A-D; S. A. Look, W. Fenical, R. S. Jacobs, and J. Clardy, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1986, 83, 6238.
- Pseudopterogorgia elisabethae; pseudopterosins A-D; W. S. Ettouati and R. S. Jacobs, *Mol. Pharmacol.*, 1987, 31, 500.
- Pseudopterogorgia elisabethae; pseudopterosins A-E; E. J. Corey and P. Carpino, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 5472.
- Pseudopterogorgia kallos; kallolide A-C, kallolide A acetate; S. A. Look, M. R. Burch, W. H. Fenical, Q.-T. Zheng, and J. Clardy, *J. Org. Chem.*, 1985, 50, 5741.
- Pseudopterogorgia rigida; (-)curcuphenol, (-)curcuquinol, (-)curcuhydroquinone; F. J. McEnroe and W. Fenical, *Tetrahedron*, 1978, 34, 1661.
- Pseudopterogorgia sp.; pseudopterosins; C. A. Harvis, M. T. Burch, and W. Fenical, *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 4361.
- Pseudopterogorgia sp.; seco-pseudopterosins A-D; S. A. Look and W. Fenical, *Tetrahedron*, 1987, 43, 3363.

- Pseudopterogorgia* sp.; 12-hydroxy-(E)-*r*-bisabolene; S. A. Look, K. Buchholz, and W. Fenical, *Experientia*, 1984, 40, 931.
- Pseudopterogorgia* sp.; C. D. Harvell and W. Fenical, *Limnol. Oceanogr.*, 1989, 34, 382.
- Pterogorgia anceps*, *P. guadalupensis*; ancepsenolide (synthesis); K. F. Podraza and A. T. Sneden, *J. Nat. Prod.*, 1985, 48, 792.
- Pterogorgia anceps*, *P. guadalupensis*; ancepsenolide; F. J. Schmitz and E. D. Lorange, *J. Org. Chem.*, 1971, 36, 719.
- Pteroides laboutei*; pteroidine, 12-O-benzoyl-12-O-deacetylpteroidine; A. Clasters, A. Ahond, C. Poupat, P. Potier, and S. K. Kan, *J. Nat. Prod.*, 1984, 47, 155.
- Ptilosarcus gurneyi*; briarane diterpenes; R. L. Hendrickson and J. H. Cardellina, II, *Tetrahedron*, 1986, 42, 6565.
- Ptilosarcus gurneyi*; ptilosarcone, ptilosarcenone; S. J. Wratten, W. Fenical, D. J. Faulkner, and J. C. Wekell, *Tetrahedron Lett.*, 1977, 1559.
- Ptilosarcus gurneyi*; ptilosarcone; S. J. Wratten, W. Fenical, D. J. Faulkner, and J. C. Wekell, *Tetrahedron Lett.*, 1977, 1559.
- Radianthus kuekenthali*; amphikuemin; M. Murata, K. Miyagawa-Kohshima, K. Nakanishi, and Y. Naya, *Science*, 1986, 234, 585.
- Renilla reniformis*; renillafoulins A-C; P. A. Keifer, K. L. Rinehart, Jr., and I. R. Hooper, *J. Org. Chem.*, 1986, 51, 4450.
- Sagartia troglodytes*; purine; S. de Rosa, S. de Stefano, R. Puliti, C. A. Mattia, and L. Mazzarella, *J. Nat. Prod.*, 1987, 50, 876.
- Sarcodictyon roseum*; sarcodictyenone; M. D'Ambrosio, A. Guerriero, D. Fabbri, and F. Pietra, *Helv. Chim. Acta*, 1986, 69, 1581.
- Sarcodictyon roseum*; sarcodictyins A-F; M. D'Ambrosio, A. Guerriero, and F. Pietra, *Helv. Chim. Acta*, 1987, 70, 2019.
- Sarcodictyon roseum*; sarcodictyins A-F; M. D'Ambrosio, A. Guerriero, and F. Pietra, *Helv. Chim. Acta*, 1988, 71, 964.
- Sarcophyta elegans*; sarcophytolide; Y. Uchio, M. Nitta, M. Nakayama, T. Iwagawa, and T. Hase, *Chem. Lett.*, 1983, 613.
- Sarcophyton decaryi*; cembranoids; S. Carmely, A. Groweiss, and Y. Kashman, *J. Org. Chem.*, 1981, 46, 4279.
- Sarcophyton decaryi*; sarcophinone; Y.-X. Liu, L.-M. Zeng, and K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 1986, 42, 373.
- Sarcophyton ehrenbergi*; cembranoids; B. F. Bowden, J. C. Coll, W. Hicks, R. Kazlauskas, and S. J. Mitchell, *Aust. J. Chem.*, 1978, 31, 2707.
- Sarcophyton elegans*; cembranoids; Y. Uchio, M. Nitta, H. Nozaki, M. Nakayama, T. Iwagawa, and T. Hase, *Chem. Lett.*, 1983, 1719.
- Sarcophyton glaucum*; cembranoids; B. F. Bowden, J. C. Coll, and R. H. Willis, *Aust. J. Chem.*, 1982, 35, 621.
- Sarcophyton glaucum*; cembranoids; M. Kobayashi and K. Osabe, *Chem. Pharm. Bull.*, 1989, 37, 631.
- Sarcophyton glaucum*; cembranoids; M. Kobayashi, T. Iesaka, and E. Nakano, *Chem. Pharm. Bull.*, 1989, 37, 2053.

- Sarcophyton glaucum; cembranoids; T. Nakagawa, M. Kobayashi, K. Hayashi, and H. Mitsuhashi, *Chem. Pharm. Bull.*, 1981, 29, 82.
- Sarcophyton glaucum; cembranoids; Y. Kashman, E. Zadock, and I. Neeman, *Tetrahedron*, 1974, 30, 3615.
- Sarcophyton glaucum; emblide; J. A. Toth, B. J. Burreson, P. J. Scheuer, J. Finer-Moore, and J. Clardy, *Tetrahedron*, 1980, 36, 1307.
- Sarcophyton glaucum; sarcoglaucol; M. Albericci, J. C. Braekman, D. Dalozze, B. Tursch, J. P. Declercq, G. Germain, and Van Meerssche, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1978, 87, 487.
- Sarcophyton glaucum; sarcophytol A; M. Kobayashi, K. Kondo, K. Osabe, and H. Mitsuhashi, *Chem. Pharm. Bull.*, 1988, 36, 2331.
- Sarcophyton glaucum; sarcophytol B (synthesis); J. E. McMurray, J. G. Rico, and Y. Shih, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 1173.
- Sarcophyton glaucum; sterol; M. Kobayashi and H. Mitsuhashi, *Chem. Pharm. Bull.*, 1983, 31, 4127.
- Sarcophyton sp.; sarcoglaucol; R. Kazlauskas, J. A. Baird-Lambert, P. T. Murphy, and R. J. Wells, *Aust. J. Chem.*, 1982, 35, 61.
- Sarcophyton sp.; 16-deoxosarcophine; D. J. Estrella and R. S. Jacobs, *Fed. Proc.*, 1984, 43, 586.
- Sarcophyton sp.; 16-deoxosarcophine; J. Kobayashi, Y. Ohizumi, H. Nakamura, T. Yamakado, T. Matsuzaki, and Y. Hirata, *Experientia*, 1983, 39, 67.
- Sarcophyton sp.; 16-deoxosarcophine; J. M. Frincke, D. E. McIntyre, and D. J. Faulkner, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21, 735.
- Sarcophyton sp.; cembranoids; B. F. Bowden, J. C. Coll, and S. J. Mitchell, *Aust. J. Chem.*, 1980, 33, 879.
- Sarcophyton sp.; cembranoids; B. N. Ravi and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.*, 1978, 43, 2127.
- Sarcophyton sp.; cembranoids; J. C. Coll, G. B. Hawes, N. Liyanage, W. Oberha'nslis, and R. J. Wells, *Aust. J. Chem.*, 1977, 30, 1305.
- Sarcophyton sp.; cembranoids; M. Kobayashi, T. Nakagawa, and H. Mitsuhashi, *Chem. Pharm. Bull.*, 1979, 27, 2382.
- Sarcophyton sp.; isosarcophytoxide; B. F. Bowden, J. C. Colls, S. J. Mitchell, and G. J. Stockie, *Aust. J. Chem.*, 1979, 32, 653.
- Sarcophyton tortuosum; methyl isosartotuoate; J.-Y. Su, K. -H. Long, T. -S. Pang, C.-H. He, and J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 177.
- Sarcophyton tortuosum; sartotuoesterol A; J.-Y. Su, L.-M. Zeng, T.-S. Peng, and H.-K. Long, *Zhongshan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, 1987, No. 1, p. 71 (*Chem. Abstr.*, 1987, 107, 131229).
- Sarcophyton trocheilophorum; cembranoids; A. Groweiss, Y. Kashman, D. J. Vanderah, B. Tursch, P. Cornet, J. C. Braekman, and D. Dalozze, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1978, 87, 277.
- Sarcophyton trocheilophorum; sarcophytoxide; B. Tursch, *Pure Appl. Chem.*, 1976, 48, 1.
- Sarcophyton trocheliphorum; 13S-hydroxy(-)-neocembrene; A. M. Suleimenova, A. I. Kalinovskii, V. A. Raldugin, S. A. Shevtsov, I. Y. Bagryanskaya, Y. V. Gatilov, T. A. Kuznetsova, and G. B. Elyakov, *Chem. Nat. Comp.*, 1989, 24, 453.

- Sarcophytum gemmatum*; furanoid fatty acid methyl ester; A. Groweiss and Y. Kashman, *Experientia*, 1978, 34, 299.
- Sarcophytum glaucum*; cembranolides; Y. Kashman, E. Zadock, and I. Neeman, *Tetrahedron*, 1974, 31, 3615.
- Sarcophytum glaucum*, *S. gemmatum*; furanoid fatty acid methyl ester; A. Groweiss and Y. Kashman, *Experientia*, 1978, 34, 299.
- Sarcophytum glaucum*; sarcophine; J. Bernstein, U. Shmueli, E. Zadock, Y. Kashman, and I. Ne'eman, *Tetrahedron*, 1974, 30, 2817.
- Sclerophytum capitalis*; sclerophytins A and B; P. Sharma and M. Alam, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1988, 2537.
- Sclerophytum capitalis*; sclerophytins C-F; M. Alam, P. Sharma, A. S. zektzer, G. E. martin, X. Ji, and D. van der Helm, *J. Org. Chem.*, 1989, 54, 1896.
- Scytalium splendens*; 1,10-epoxyaristolane; M. N. Do and K. L. Erickson, *J. Org. Chem.*, 1983, 48, 4410.
- Scytalium tentaculatum*; B. N. Ravi, J. F. Marwood, and R. J. Wells, *Aust. J. Chem.*, 1980, 33, 2307.
- Sinularia abrupta*; pukalide; M. G. Missakian, B. J. Burreson, and P. J. Scheuer, *Tetrahedron*, 1975, 31, 2513.
- Sinularia brongersmai*; spermidine der. (synthesis); K. Chantrapromma, J. S. McManis, and B. Ganem, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21, 2605.
- Sinularia brongersmai*; spermidine der.; F. J. Schmitz, K. H. Hollenbeak, and R. S. Prasad, *Tetrahedron Lett.*, 1979, 3387.
- Sinularia capillosa*, *Sinularia firma*; B. F. Bowden, J. C. Coll, E. D. de Silva, M. S. L. de Costa., P. J. Djura, M. Mahendran, and D. M. Tapiolas, *Aust. J. Chem.*, 1983, 36, 371.
- Sinularia capillosa*; furanohydroquinone; J. C. Coll, N. Liyanage, G. J. Stokie, I. Van Altena, J. N. E. Nemorin, S. Sternhell, and Kazlauskas, *Aust. J. Chem.*, 1978, 31, 157.
- Sinularia crispa*; steroidal glycoside; L. M. V. Tillekeratne, G. K. Liyanage, W.D. Ratnasooriya, M. B. Ksebati, and F. J. Schmitz, *J. Nat. Prod.*, 1989, 52, 1143.
- Sinularia dissecta*; 1a,3b,11a-trihydroxy sterols; B. M. Jagodzinska, J. S. Trimmer, W. H. Fenical, and C. Djerassi, *J. Org. Chem.*, 1985, 50, 2988.
- Sinularia dissecta*; polyhydroxylated sterols; B. M. Jagodzinska, J. S. Trimmer, W. Fenical, and C. Djerassi, *J. Org. Chem.*, 1985, 50, 1435.
- Sinularia erecta*; D9(15)-africanene; Y. Kashman, M. Bodner, J. S. Finer-Moore, and J. Clardy, *Experientia*, 1980, 36, 891.
- Sinularia facile*; cembranoids; B. F. Bowden, J. C. Coll, S. J. Mitchell, and R. Kazlauskas, *Aust. J. Chem.*, 1981, 34, 1551.
- Sinularia firma*; B. F. Bowden, J. C. Coll, E. D. de Silva, M. S. L. de Costa., P. J. Djura, M. Mahendran, and D. M. Tapiolas, *Aust. J. Chem.*, 1983, 36, 371.
- Sinularia flexibilis*; 11-epi-sinulariolide, 8,11-epoxy sinulariolide der.; K. Mori, S. Suzuki, K. Iguchi, and Y. Yamada, *Chem. Lett.*, 1983, 1515.
- Sinularia flexibilis*; 2-phenylethylamides; R. Kazlauskas, J. F. Marwood, and R. J. wells, *Aust. J. Chem.*, 1980, 33, 1799.

- Sinularia flexibilis*; alcyonin; T. Kusumi, H. Uchida, M. O. Ishitsuka, H. Yamamoto, and H. Kakisawa, *Chem. Lett.*, 1988, 1077.
- Sinularia flexibilis*; cembranoids; M. Herin and B. Tursch, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1976, 85, 707.
- Sinularia flexibilis*; cembranoids; R. Kazlauskas, P. T. Murphy, R. J. Wells, P. Scho'nholzer, and J. C. Coll, *Aust. J. Chem.*, 1978, 31, 1817.
- Sinularia flexibilis*; sinularin; R. S. Norton and R. Kazlauskas, *Experientia*, 1980, 36, 276.
- Sinularia flexibilis*; sinularin, dihydrosinularin; A. J. Weiheimer, J. A. Matson, M. B. Hossain, and D. van der Helm, *Tetrahedron Lett.*, 1977, 2923.
- Sinularia flexibilis*; sinulariolide; B. Tursch, J. C. Braeckmann, D. Daloz, M. Herin, R. Karlsson, and D. Losman, *Tetrahedron*, 1975, 31, 129.
- Sinularia flexibilis*; sinulariolide; R. Karlsson, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1977, 33, 2027.
- Sinularia foeta*; norditerpene; K. Long and Y. Lin, *Zhongshan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, 1981, No. 4, p. 98.
- Sinularia gonatodes*; furanoterpene acid; J. C. Coll, S. J. Mitchell, and G. J. Stockie, *Tetrahedron Lett.*, 1977, 1539.
- Sinularia leptoclados*; furanosesquiterpene acid; V. Lakshmi and F. J. Schmitz, *J. Nat. Prod.*, 1986, 49, 728.
- Sinularia leptoclados*; norditerpene; B. F. Bowden, J. C. Coll, S. J. Mitchell, J. Mulder, and G. J. Stockie, *Aust. J. Chem.*, 1978, 31, 2049.
- Sinularia mayi*; aromadendranediols; C. M. Beechan, C. Djerassi, and H. Eggert, *Tetrahedron*, 1978, 34, 2503.
- Sinularia mayi*; cembranoid diols; M. Kobayashi, T. Ishizaka, N. Miura, and H. Mitsuhashi, *Chem. Pharm. Bull.*, 1987, 35, 2314.
- Sinularia mayi*; cembranoids; Y. Uchio, H. Nabeya, M. Nakayama, S. Hayashi, and T. Hase, *Tetrahedron Lett.*, 1981, 22, 1689.
- Sinularia mayi*; cembranoids; Y. Uchio, S. Eguchi, M. Nakayama, and T. Hase, *Chem. Lett.*, 1982, 277.
- Sinularia mayi*; cembranolides; B. F. Bowden, J. C. Coll, S. J. Mitchell, and G. J. Stockie, *Aust. J. Chem.*, 1978, 31, 1303.
- Sinularia mayi*; cembranolides; Y. Yamada, S. Suzuki, K. Iguchi, H. Kikuchi, Y. Tsukitani, and H. Horiai, *Chem. Pharm. Bull.*, 1980, 28, 2035.
- Sinularia mayi*; mayolide A (synthesis); H. Nagaoka, M. Iwashima, H. Abe, and Y. Yamada, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 5911.
- Sinularia mayi*; mayolide A-D; M. Kobayashi, *Chem. Pharm. Bull.*, 1988, 36, 488.
- Sinularia mayi*; 12-acetoxysinularene (synthesis); W. Oppolzer, T. Begley, and A. Ashcroft, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 825.
- Sinularia mayi*; sinularene (synthesis); P. A. Collins and D. Wege, *Aust. J. Chem.*, 1979, 32, 1819.
- Sinularia mayi*; sinularene (synthesis); W. Oppolzer, H. F. Strauss, and D. P. Simmons, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 23, 4673.
- Sinularia mayi*; sinularene (synthesis); E. Piers and G. L. Jung, *Can. J. Chem.*, 1985, 63, 996.
- Sinularia mayi*; sinularene (synthesis); E. Piers and G. L. Jung, *Can. J. Chem.*, 1987, 65, 1668.



- Sinularia mayi*; sinularene (synthesis); K. Antczak, J. F. Kingston, and A. G. Fallis, *Can. J. Chem.*, 1985, 63, 993.
- Sinularia mayi*; sinularene, 5-*epi*-sinularene (synthesis); K. Antczak, J. F. Kingston, A. G. Fallis, and A. W. Hanson, *Can. J. Chem.*, 1987, 65, 114.
- Sinularia mayi*; sinulariols A, C, and D, sinularic acid, sinularones A and B; M. Kobayashi and T. Hamaguchi, *Chem. Pharm. Bull.*, 1988, 36, 3780.
- Sinularia numerosa*; numerosterols A and B; J. Su, X. Yu, L. Zeng, and T. C. W. Mak, *J. Nat. Prod.*, 1989, 52, 934.
- Sinularia polydactyla*; D9(15)-africanene; J. C. Braekman, D. Daloz, B. Tursch, S. E. Hull, J. P. Declercq, G. Germain, and M. Van Meerssche, *Experientia*, 1980, 36, 893.
- Sinularia polydactyla*; diterpenes; B. F. Bowden, J. C. Coll, and A. D. Wright, *Aust. J. Chem.*, 1989, 42, 757.
- Sinularia* sp.; B. F. Bowden, J. C. Coll, E. D. de Silva, M. S. L. de Costa, P. J. Djura, M. Mahendran, and D. M. Tapiolas, *Aust. J. Chem.*, 1983, 36, 371.
- Sinularia* sp.; C. R. Wylie and V. J. Paul, *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 1989, 129, 141.
- Sinularia* sp.; epoxypukalide, pukalide; J. C. Coll, B. F. Bowden, A. Heaton, P. J. Scheuer, M. K. W. Li, J. Clardy, G. K. Schulte, and J. Finer-Moore, *J. Chem. Ecol.*, 1989, 15, 1177.
- Sinularia* sp.; nor-cembranolides; A. Sato, W. Fenical, Q.-T. Zheng, and J. Clardy, *Tetrahedron*, 1985, 41, 4303.
- Sinularia* sp.; nor-cembranolides; B. F. Bowden, J. C. Coll, S. J. Mitchell, J. Mulder, and G. J. Stockie, *Aust. J. Chem.*, 1978, 31, 2049.
- Sinularia* sp.; nor-cembranolides; K.-H. Long and Y. -C. Lin, *Zhongshan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, 1981, No. 4, p. 98.
- Sinularia* sp.; spermidine der.; R. Kazlauskas, P. T. Murphy, B. N. Ravi, R. L. Sanders, and R. J. Wells, *Aust. J. Chem.*, 1982, 35, 69.
- Solanderia secunda*; phospholipids; N. Fusetani, K. Yasukawa, S. Matsunaga, and K. Hashimoto, *Comp. Biochem. Physiol.*, B, 1986, 83, 511.
- Solenopodium* sp.; solenolides A-F; A. Groweiss, S. A. Look, and W. Fenical, *J. Org. Chem.*, 1988, 53, 2401.
- Stylatula* sp.; stylatulide; S. J. Wratten and D. J. Faulkner, *Tetrahedron*, 1979, 35, 1907.
- Stylatula* sp.; stylatulide; S. J. Wratten, D. J. Faulkner, K. Hirotsu, and J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 2824.
- Subergorgia hicksoni*; 8-methoxycalamenene, 5-hydroxy-8-methoxycalamenene; Y. Kashman, *Tetrahedron*, 1979, 35, 263.
- Subergorgia suberosa*; subergorgic acid (synthesis); C. Iwata, Y. Takemoto, M. Doi, and T. Imanishi, *J. Org. Chem.*, 1988, 53, 1623.
- Subergorgia suberosa*; subergorgic acid; A. Groweiss, W. Fenical, C.-H. He, J. Clardy, Z. Wu, Z. Yiao, and K. Long, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 2379.
- Subergorgia suberosa*; subergorgic acid; Z. Wu, Z. Yiao, and K. Long, *Zhongshan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, 1982, No. 3, p. 69 (*Chem. Abstr.*, 1983, 98, 68827).
- Telesto riisei*; punaglandin 4 (synthesis); K. Mori, and T. Takeuchi, *Tetrahedron*, 1988, 44, 333.
- Telesto riisei*; punaglandin 4; M. Suzuki, Y. Morita, A. Yanagisawa, B. J. Baker, P. J. Scheuer, and R. Noyori, *J. Org. Chem.*, 1988, 53, 286.

- Telesto riisei; punaglandin 4 (synthesis); H. Sasai and M. Shibasaki, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 333.
- Telesto riisei; punaglandins 1-4; B. J. Baker, R. K. Okuda, P. T. K. Yu, and P. J. Scheuer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 2976.
- Telesto riisei; punaglandins 3 and 4 (synthesis); H. Nagaoka, H. Miyaoka, T. Miyakoshi, and Y. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 5019.
- Telesto riisei; punaglandins 3 and 4 (synthesis); M. Suzuki, Y. Morita, A. Yanagisawa, R. Noyori, B. B. Baker, and P. J. Scheuer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 5021.
- Tubastrea aurea; aplysinopsin; N. Fusetani, M. Asano, S. Matsunaga, and K. Hashimoto, *Comp. Biochem. Physiol.*, B, 1986, 85, 845.
- Tubastrea aurea; tubastrine; R. Sasaki and T. Higa, *Chem. Lett.*, 1987, 127.
- Tubastrea micrantha; R. Sanduja, M. Alam, and G. M. Wellington, *J. Chem. Res. (S)*, 1986, 450.
- Tubastrea micrantha; tubastrine; M. Alam, R. Sanduja, and G. M. Wellington, *Heterocycles*, 1988, 27, 719.
- Tubastrea micrantha; tubastrine; R. Kazlauskas, P. T. Murphy, R. J. Quinn, and R. J. Wells, *Tetrahedron Lett.*, 1976, 2631.
- Tubastrea sp., *Leptopsammia pruvoti*; aplysinopsin der.; G. Guella, I. Mancini, H. Zibrowius, and F. Pietra, *Helv. Chim. Acta*, 1988, 71, 773.
- Tubipora musica; tubipofuran, 15-acetoxytubifofuran, spirotubipolide; K. Iguchi, K. Mori, M. Szuki, H. Takahashi, and Y. Yamada, *Chem. Lett.*, 1986, 1789.
- Tubipora musica; tubipofuran, 15-acetoxytubifofuran, spirotubipolide; K. Iguchi, K. Mori, M. Matsushima, and Y. Yamada, *Chem. Pharm. Bull.*, 1987, 35, 3531.
- Veretillum cynomorium, *Armina maculata*; verecynamarins B-D; A. Guerriero, M. D'Ambrosio, and F. Pietra, *Helv. Chim. Acta*, 1988, 71, 472.
- Veretillum cynomorium; verecynarmin A; A. Guerriero, M. D'Ambrosio, and F. Pietra, *Helv. Chim. Acta*, 1987, 70, 984.
- Xenia crassa; 1,2-epoxy-a-muurolene; B. F. Bowden, J. C. Coll, and R. H. Willis, *Aust. J. Chem.*, 1986, 39, 1717.
- Xenia crassa; 9-desacetoxynenicin; B. F. Bowden, J. C. Coll, E. Ditzel, S. J. Mitchell, and W. T. Robinson, *Aust. J. Chem.*, 1982, 35, 997.
- Xenia elongata; xenicin; F. J. Schmitz, In *NATO Conference on Marine Natural Products* (Edited by D. J. Faulkner and W. H. Fenical, 1977, pp. 293-310, Plenum Press, New York.
- Xenia elongata; xenicin; D. J. Vanderah, P. A. Stedler, L. S. Ciereszko, F. J. Schmitz, J. D. Ekstrand, and D. van der Helm, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 5780.
- Xenia graciae; 7-epi-11,19-deoxy havannahine; G. M. Ko'nig, J. C. Coll, B. F. Bowden, J. M. Gulbis, M. F. MacKay, S. C. La Barre, and D. Laurent, *J. Nat. Prod.*, 1989, 52, 294.
- Xenia graciae; 7-epi-11,19-deoxy havannahine; H. Lelong, A. Ahond, A. Chiaroni, C. Poupat, C. Riche, P. Potier, J. Pusset, M. Pusset, P. Laboute, and J.-L. Menou, *J. Nat. Prod.*, 1987, 50, 203.
- Xenia macrospiculata, *X. obscuronata*, *X. liliellae*; xeniacanes, obscuronatin, xeniaphyllanes; Y. Kashamn and A. Groweiss, *J. Org. Chem.*, 1980, 45, 3814.

- Xenia macrospiculata*, *X. obscuronata*, *X. lilielae*; xeniacanes, obscuronatin, xeniaphyllanes; A. Groweiss and Y. Kashman, *Tetrahedron*, 1983, 39, 3385.
- Xenia macrospiculata*; isoxeniolide A, xeniolide A and B; Y. Kashman and A. Groweiss, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 4833.
- Xenia macrospiculata*; xeniculin, caryophyllene; A. Groweiss and Y. Kashman, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 2205.
- Xenia membranacea*; 11,19-desoxyhavannahine, 7,8,9-epi-11,19-desoxyhavannahine; A. Almourabit, B. Gillet, A. Ahond, J.-C. Beloeil, C. Poupat, and P. Potier, *J. Nat. Prod.*, 1989, 52, 1080.
- Xenia membranacea*; havannahine, deoxy havannahine; H. Lelong, A. Ahond, A. Chiaroni, C. Poupat, C. Riche, P. Potier, J. Pusset, M. Pusset, P. Laboute, and J. L. Menou, *J. Nat. Prod.*, 1987, 50, 203.
- Xenia membranacea*; xenicane diterpenes; A. Almourabit, A. Ahond, A. Chiaroni, C. Poupat, C. Riche, P. Potier, P. Laboute, and J. Nat. Prod., 1988, 51, 282.
- Xenia novae-britanniae*; sesquiterpene alc.; B. F. Bowden, J. C. Coll, L. M. Engelhardt, A. Heaton, and A. H. White, *Aust. J. Chem.*, 1987, 40, 1483.
- Xenia novae-britanniae*; 13-epi-9-desacetylxicin, isoxeniolide A, 7,8-oxidoisoxeniolide A; J. C. Braekman, D. Daloze, B. Tursch, J. P. Declercq, G. Germain, and M. van Meerse, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1979, 88, 71.
- Xenia obscuronata*; obscuronatin (synthesis); M. Kodama, K. Okumura, Y. Kobayashi, T. Tsunoda, and S. Ito, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 5781.
- Xenia obscuronata*; obscuronatin; Y. Kashman and A. Groweiss, *J. Org. Chem.*, 1980, 45, 3814.
- Xenia* sp.; germacrexeniolone; I. Kitagawa, Z. Cui, Y. Cai, M. Kobayashi, and Y. Kyogoku, *Chem. Pharm. Bull.*, 1986, 34, 4641.
- Xenia* sp.; xeniasterols A-D; I. Kitagawa, M. Kobayashi, Z. Cui, Y. Kiyota, and M. Ohnishi, *Chem. Pharm. Bull.*, 1986, 34, 4590.
- Xenia* sp.; xeniolone, isoxeniolone; M. Kobayashi, C. Zheng, C. Yang, Y. Kyogoku, and I. Kitagawa, *Chem. Pharm. Bull.*, 1985, 33, 1309.
- Xeniidae* sp.; valerenol, isovalerenol, anhydrovalerenol; M. Kobayashi, T. Yasuzawa, Y. Kyogoku, M. Kido, and I. Kitagawa, *Chem. Pharm. Bull.*, 1982, 30, 3431.
- Zoanthus* sp.; zoanthamine; C. B. Rao, A. S. R. Anjaneyulu, N. S. Sarama, Y. Venkateswarlu, R. M. Rosser, D. J. Faulkner, M. H. M. Chen, and J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 7983.
- Zoanthus* sp.; zoanthamine; C. B. Rao, D. V. Rao, V. S. N. Raju, B. W. Sullivan, and D. J. Faulkner, *Heterocycles*, 1989, 28, 103.
- Zoanthus* sp.; zoanthaminone; Atta-ur-Rahman, K. A. Alvi, S. A. Abbas, M. I. Choudhary, and J. Clardy, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 6825.
- Zoanthus* sp.; zoanthamine, zoanthamide; C. B. Rao, A. S. R. Anjaneyulu, N. S. Sarma, Y. Venkateswarlu, R. M. Rosser, and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.*, 1985, 50, 3757.
- Zoanthus* sp.; zoanthamine; C. B. Rao, A. S. R. Anjaneyulu, N. S. Sharma, Y. Venkateswarlu, R. M. Rosser, and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.*, 1985, 50, 3757.
- Unidentified; pregnane der.; M. D. Higgs and D. J. Faulkner, *Steroids*, 1977, 30, 379.

Unidentified (Paramuriceidae); 3-chloroguaiazulene, 3-bromoehuzulene; M. K. W. Li and P. J. Scheuer, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 587.

Unidentified (Paramuriceidae); N,N-dimethylamino(guaiazulen-3-yl)methane; M. K. W. Li and P. J. Scheuer, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 4707.

Unidentified; 3-bromoguaiazulene, ehuzalene (synthesis); T. Nozoe, S. Ishikawa, and K. Shindo, *Chem. Lett.*, 1989, 353.

## BRYOZOANS

- Alcyonidium gelatinosum*; (2-hydroxyethyl)dimethylsulphoxonium ion; J. S. Carle' and C. Christophersen, J. Am. Chem. Soc. , 1980, 102, 5107.
- Amanthia convoluta*; bryostatin 4,5,6,and 8; G. R. Pettit, Y. Kamano, R. Aoyagi, C. L. Herald, D. L. Doubek, J. M. Schmidt, and J. J. Rudloe, Tetrahedron, 1985, 41, 985.
- Amanathia wilsoni*; amanthamides A and B; A. J. Blackman and D. J. Matthews, Heterocycles, 1985, 23, 2829.
- Amanthia wilsoni*; amanthamides C-F; A. J. Blackman and R. D. Green, Aust. J. Chem., 1987, 40, 1655.
- Amanthia wilsoni*; 2,4-dibromo-5-methoxyphenylethylamine; J. A. Blackman and S. Fu, J. Nat. Prod. , 1989, 52, 436.
- Bugula dentata*; blue pigment; S. Matsunaga, N. Fuseatni, and K. Hashimoto, Experientia, 1986, 42, 84.
- Bugula neritina*, *Amanthia convoluta*; bryostatin 4,5,6,and 8; G. R. Pettit, Y. Kamano, R. Aoyagi, C. L. Herald, D. L. Doubek, J. M. Schmidt, and J. J. Rudloe, Tetrahedron, 1985, 41, 985.
- Bugula neritina*; bryostatin 1; A. S. Kraft, J. B. Smith, and R. L. Berkow, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1986, 83, 1334.
- Bugula neritina*; bryostatin 1; G. R. Pettit, C. L. Herald, D. L. Doubek, D. L. Herald, E. Arnold, and J. Clardy, J. Am. Chem. Soc. , 1982, 104, 6846.
- Bugula neritina*; bryostatin 2; G. R. Pettit, C. L. Herald, Y. Kamano, D. Gust, and R. Aoyagi, J. Nat. Prod. , 1983, 46, 528.
- Bugula neritina* ; bryostatin 3; G. R. Pettit, C. L. Herald, and Y. Kamano, J. Org. Chem. , 1983, 48, 5354.
- Bugula neritina*; bryostatin 5-7; G. R. Pettit, Y. Kamano, C. L. Herald, and M. Tozawa, Can. J. Chem., 1985, 63, 1204.
- Bugula neritina*; bryostatins 4,5,6 and 8; G. R. Pettit, Y. Kamano, C. L. Herald, J. M. Schmidt, and C. G. Zubrod, Pure Appl. Chem., 1986, 58, 415.
- Bugula neritina*; bryostatins 9-12; G. R. Pettit, J. E. Leet, C. L. Herald, Y. Kamano, F. E. Boettner, L. Baczynskij, and R. A. Nieman, J. Org. Chem. , 1987, 52, 2854.
- Bugula neritina*; bryostatins 9-12; G. R. Pettit, Y. Kamano, and C. L. Herald, J. Nat. Prod. , 1986, 49, 661.
- Bugula neritina*; bryostatins 9-12; G. R. Pettit, Y. Kamano, and C. L. Herald, J. Org. Chem. , 1987, 52, 2848.
- Bugula neritina*; bryostatins; J. B. Smith, L. Smith, and G. R. Pettit, Biochem. Biophys. Res. Commun., 1985, 132, 939.
- Bugula neritina*; bryostatins; J. S. Ramsdell, G. R. Pettit, and A. H. Tashjian, Jr., J. Biol. Chem., 1986, 261, 17073.
- Bugula neritina*; bryostatins; R. L. Berkow and A. S. Kraft, Biochem. Biophys. Res. Commun., 1985, 131, 1109.
- Chartella papyracea*; chartellamides A and B; U. Anthoni, K. Bock, L. Chevolut, C. Larsen, P. H. Nielsen, and C. Christophersen, J. Org. Chem. , 1987, 52, 5638.
- Chartella papyracea*; chartelline A; L. Chevolut, A.-M. Chevolut, M. Gajhede, C. Larsen, U. Anthoni, and C. Christophersen, J. Am. Chem. Soc. , 1985, 107, 4542.

- Chartella papyracea*; chartellines B and C, methoxydechloro chartelline A; U. Anthoni, L. Chevotot, C. Larsen, P. H. Nielsen, and C. Christophersen, *J. Org. Chem.*, 1987, 52, 4709.
- Costatocella hastada*; (S)-1-(1-hydroxyethyl)-b-carboline, harman, 1-ethyl-b-carboline, pavettine; A. J. Blackman, D. J. Matthews, and C. K. Narkowicz, *J. Nat. Prod.*, 1987, 50, 494.
- Diaperocia californica*; desmethylphidolopin, 3-nitro-4-hydroxybenzyl alc, phidolopin; M. Tischler, S. W. Ayer, and R. J. Andersen, *Comp. Biochem. Physiol.*, B, 1986, 84, 43.
- Flustra foliacea*; dihydrofolistramine C; J. L. C. Wright, *J. Nat. Prod.*, 1984, 47, 893.
- Flustra foliacea*; flustrabromine; P. Wulff, J. S. Carle', and C. Christophersen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1981, 2895.
- Flustra foliacea*; flustramide A, 7-bromo-4-(2-ethoxyethyl)quinoline, 6-bromo-N-formyl-N-methyltryptamine; P. Wulff, J. S. Carle', and C. Christophersen, *Comp. Biochem. Physiol.*, B, 1982, 71, 523.
- Flustra foliacea*; flustramide A, 7-bromo-4-(2-ethoxyethyl)quinoline, 6-bromo-N-formyl-N-methyltryptamine; P. Wulff, J. S. Carle', and C. Christophersen, *Comp. Biochem. Physiol.*, B, 1982, 71, 525.
- Flustra foliacea*; flustramide B, flustrarine B; P. Keil, E. G. Nielsen, U. Anthoni, and C. Christophersen, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, 1986, 40, 555.
- Flustra foliacea*; flustramine A and B; J. S. Carle' and C. Christophersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 4012.
- Flustra foliacea*; flustramine A and B; J. S. Carle' and C. Christophersen, *J. Org. Chem.*, 1980, 45, 1586.
- Flustra foliacea*; flustramine C, flustraminol A and B; J. S. Carle' and C. Christophersen, *J. Org. Chem.*, 1981, 46, 3440.
- Flustra foliacea*; flustramine D, isoflustramine D, dihydroflustramine C, N-oxide, N-oxide of flustramine D; M. V. Laycock, J. L. C. Wright, J. A. Findlay, and A. D. Patil, *Can. J. Chem.*, 1986, 64, 1312.
- Flustra foliacea*; neral, geranial, citronellol, nerol, geraniol; C. Christophersen and J. S. Carle', *Naturwissenschaften*, 1978, 65, 440.
- Hincksinoflustra denticulata*; hinckdentine A; A. J. Blackman, T. W. Hambley, K. Picker, W. C. Taylor, and N. Thirasaana, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 5561.
- Mysiopora truncata*; 3b,5a,6b-trihydroxy sterols; F. Cafieri, E. Fattorusso, M. Gavagnin, and C. Santacrose, *J. Nat. Prod.*, 1985, 48, 944.
- Phidolopora pacifica*, *Diaperocia californica*; desmethylphidolopin, 3-nitro-4-hydroxybenzyl alc, phidolopin; M. Tischler, S. W. Ayer, and R. J. Andersen, *Comp. Biochem. Physiol.*, B, 1986, 84, 43.
- Phidolopora pacifica*; phodolopin (synthesis); K. Hirota, K. Kubo, Y. Kitade, and Y. Maki, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 2355.
- Phidolopora pacifica*; phodolopin; S. W. Ayer, R. J. Andersen, C.-H. He, and J. Clardy, *J. Org. Chem.*, 1984, 49, 3869.
- Sessibugula translucens*; tambjamine A-D; B. Carte' and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.*, 1983, 48, 2314.
- Zoobotryon verticillatum*; 2,5,6-tribromo-N-methylgarmine, N-oxide; A. Sato and W. Fenical, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 24, 481.

## MOLLUSCS

- Acanthodoris nanaimoensis*; nanaimoal, acanthodorol, isoacanthodorol; S. W. Ayer, J. Hellou, M. Tischler, and R. J. Andersen, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 141.
- Acanthodoris nanaimoensis*; nanaimoal, acanthodorol, isoacanthodorol; S. W. Ayer, R. J. Andersen, C.-H. He, and J. Clardy, *J. Org. Chem.*, 1984, 49, 2653.
- Adalaria* sp.; peroxide; R. J. Stonard, J. C. Petrovich, and R. J. Andersen, *Steroids*, 1980, 36, 81.
- Aglaja depicta*; aglajine 1; G. Cimino, G. Sodano, A. Spinella, and E. Trivellone, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 3389.
- Aglaja depicta*, *Bulla striata*; aglajine 2 and 3; G. Cimino, G. Sodano, and A. Spinella, *J. Org. Chem.*, 1988, 52, 5326.
- Aldisa sanguinea cooperi*; S. W. Ayer and R. J. Andersen, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 23, 1039.
- Anisodoris nobilis*; K. Gustafson and R. J. Andersen, *Tetrahedron*, 1985, 41, 1101.
- Anisodoris nobilis*; doridosine (synthesis); J.-W. Chen and L. B. Townsend, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 6419.
- Anisodoris nobilis*; doridosine; F. A. Fuhrman, G. J. Fuhrman, Y. H. Kim, L. A. Pavelka, and H. S. Mosher, *Science*, 1980, 207, 193; Y. H. Kim, R. J. Nachman, L. Pavelka, H. S. Mosher, F. A. Fuhrman, and G. J. Fuhrman, *J. Nat. Prod.*, 1981, 44, 206.
- Aplysia dactylomela*; stypoldione, (+)-epitaondiol, 3-keto epitaondiol; W. H. Gerwick and G. Whatley, *J. Chem. Ecol.*, 1989, 15, 677.
- Aplysia dactylomela*; 4,6-bromo-2-(2,4-dibromophenoxy)anisole; M. Kuniyoshi, K. Yamada, and T. Higa, *Experientia*, 1985, 41, 523.
- Aplysia dactylomela*; chamigrene type sesquiterpenes; R. Sakai, T. Higa, C. W. Jefford, and G. Bernardinelli, *Helv. Chim. Acta*, 1986, 69, 91.
- Aplysia dactylomela*; cyclolaurene, cyclolaurenol acetate, cupalaurenol; T. Ichiba and T. Higa, *J. Org. Chem.*, 1986, 51, 3364.
- Aplysia dactylomela*; dactylol; F. J. Schmitz, K. H. Hollenbeak, and D. J. Vanderah, *Tetrahedron*, 1978, 34, 2719.
- Aplysia dactylomela*; dactylol; K. S. Feldman, M.-J. Wu, and D. P. Rotella, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 6457.
- Aplysia dactylomela*; dactylomelol; D. M. Estrada, J. L. Ravelo, C. Ruiz-Pe'rez, J. D. Martin, and X. Solans, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 6219.
- Aplysia dactylomela*; dolabellane epoxide; A. G. Gonza'lez, F. Cataldo, and J. Ferna'ndez, *J. Nat. Prod.*, 1987, 50, 1158.
- Aplysia dactylomela*; lankalapuol A; B. Baker, L. Ratnapala, M. P. D. Mahindaratne, E. D. de Silva, L. M. V. Tillekeratne, J. H. Jeong, P. J. Scheuer, and K. Seff, *Tetrahedron*, 1988, 44, 4695.
- Aplysia kurodai*; aplykurodins A and B; T. Miyamoto, R. Higuchi, T. Komori, T. Fujioka, and K. Mihashi, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 1153.
- Aplysia kurodai*; aplysia pyranoids A and B; T. Kusumi, H. Uchida, Y. Inouye, M. Ishitsuka, H. Yamamoto, and H. Kakisawa, *J. Org. Chem.*, 1987, 52, 4597.

- Aplysia kurodai*; aplysia pyranoids A-D; Y. Inouye, H. Uchida, T. Kusumi, and H. Kakisawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 346.
- Aplysia kurodai*; aplysiaterpenoids A and B; T. Miyamoto, R. Higuchi, N. Marubayashi, and T. Komori, *Liebigs Ann. Chem.*, 1988, 1191.
- Aplysia kurodai*; aplysin, debromoaplysin (synthesis); A. Ghosh, S. Biswas, and R. V. Venkateswaran, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1988, 1421.
- Aplysia kurodai*; isoaplysin 20; M. Nishizawa, H. Takenaka, and Y. Hayashi, *J. Org. Chem.*, 1986, 51, 806.
- Aplysia kurodai*; kurodainol; A. Katayama, K. Ina, H. Nozaki, and M. Nakayama, *Agric. Biol. Chem.* 1982, 46, 859.
- Aplysia punctata*; halogenated monoterpenes; E. Quin'oa', L. Castedo, and R. Riguera, *Comp. Biochem. Physiol.*, B, 1989, 92, 99.
- Aplysia* sp.; aplysin; M. O. Stallard and D. J. Faulkner, *Comp. Biochem. Physiol.*, B, 1974, 49, 25.
- Aplysia* sp.; aplysin; S. Yamamura and Y. Hirata, *Tetrahedron*, 1963, 19, 1485.
- Aplysia* sp.; migrene; S. N. Fedorov, M. V. Reshetnyak, A. P. Shchedrin, S. G. Ili'n, Y. T. Struchkov, V. A. Stonik, and G. B. Elyakov, *Doklady Chem.*, 1989, 305, 119.
- Archidoris montereyensis*, *Anisodoris nobilis*; K. Gustafson and R. J. Andersen, *Tetrahedron*, 1985, 41, 1101.
- Archidoris montereyensis*; sesquiterpene glyceride; K. Gustafson, R. J. Andersen, M. H. M. Chen, J. Clardy, and J. E. Hochlowski, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 11.
- Archidoris odhneri*; glyceryl farnesoate; R. J. Andersen and F. W. Sum, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21, 797.
- Armina maculata*; verecynarmin A; N. Fusetani, M. Asano, S. Matsunaga, and K. Hashimoto, *Tetrahedron*, 1989, 45, 1647.
- Babylonia japonica*; surugatoxin; Y. Hashimoto, K. Miyazawa, A. Kamiya, and M. Shibota, *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, 1967, 33, 661.
- Babylonia japonica*; surugatoxin; T. Kosuge, H. Zenda, A. Ochiai, N. Masaki, M. Noguchi, S. Kimura, and H. Narita, *Tetrahedron Lett.*, 1972, 2545.
- Babylonia japonica*; surugatoxin (synthesis); S. Inoue, K. Okada, H. Tanino, K. Hashizume, and H. Kakoi, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 4407.
- Babylonia japonica*; neosurugatoxin; K. Okada, Y. Mizuno, H. Tanino, H. Kakoi, and S. Inoue, *Chem. Lett.*, 1989, 703.
- Babylonia japonica*; neosurugatoxin; T. Kosuge, K. Tsuji, K. Hirai, K. Yamaguchi, T. Okamoto, and Y. Iitaka, *Tetrahedron Lett.*, 1981, 22, 3417.
- Babylonia japonica*; prosurugatoxin (synthesis); S. Inoue, K. Okada, H. Tanino, and H. Kakoi, *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 1547.
- Babylonia japonica*; prosurugatoxin; T. Kosuge, K. Tsuji, K. Harai, T. Fukuyama, H. Nukaya, and H. Ishida, *Chem. Pharm. Bull.*, 1985, 33, 2890.
- Buccinum corneum*; buccinulin, kelletin I; G. Cimino, S. De Stefano, and G. Strazzullo, *J. Nat. Prod.*, 1987, 50, 1171.



- Buccinulum corneum*; buccinulin, kellestin I; P. Ciminiello, E. Fattorusso, and S. Magno, *Gazz. Chim. Ital.*, 1988, 118, 105.
- Bulla striata*; aglajne 2 and 3; G. Cimino, G. Sodano, and A. Spinella, *J. Org. Chem.*, 1988, 52, 5326.
- Bursatella leachii leachii*, *B. leachii savignyana*; bursatellin; G. Cimino, M. Gavagnin, G. Sodano, A. Spinella, G. Strazzullo, F. J. Schmitz, and G. Yalamanchili, *J. Org. Chem.*, 1987, 52, 2301.
- Bursatella leachii*; bursatellin; Y. Gopichand and F. J. Schmitz, *J. Org. Chem.*, 1980, 45, 5383.
- Bursatella leachii savignyana*; bursatellin; G. Cimino, M. Gavagnin, G. Sodano, A. Spinella, G. Strazzullo, F. J. Schmitz, and G. Yalamanchili, *J. Org. Chem.*, 1987, 52, 2301.
- Cadlina luteomarginata*; albicanol, albicanol acetate; K. Shishido, Y. Tokunaga, N. Omachi, K. Hiroya, K. Fukumoto, and T. Kametani, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 1093.
- Cadlina luteomarginata*; albicanol acetate; R. J. Armstrong, F. L. Harris, and L. Weiler, *Can. J. Chem.*, 1986, 64, 1002.
- Cardina luteomarginata*; albicanol acetate; J. Hellou, R. J. Andersen, and J. E. Thompson, *Tetrahedron*, 1982, 38, 1875.
- Cadlina luteomarginata*; furan(+)-dihydropallescensin (synthesis); M. J. Kurth and C. J. Soares, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 1031.
- Cadlina luteomarginata*; luteone; J. Hellou, R. J. Andersen, S. Rafii, E. Arnold, and J. Clardy, *Tetrahedron Lett.*, 1981, 22, 4173.
- Cadlina luteomarginata*; marginatafuran; K. Gustafson, R. J. Anderson, C.-H. He, and J. Clardy, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 2521.
- Casella atromarginata*; spongiatriol triacetate, spongiadiol diacetate; E. D. de Silva and P. J. Scheuer, *Heterocycles*, 1982, 17, 167.
- Ceratosoma brevicaudatum*; cis-dehydrodendrolasin, (methylthio)furodysin, dithiofurodysin disulfate; M. B. Ksebati and F. J. Schmitz, *J. Nat. Prod.*, 1988, 51, 857.
- Ceratosoma brevicaudatum*; dehydrodendrolasin; R. Kazlauskas, P. T. Murphy, R. J. Wells, J. J. Daly, and P. Schonholzer, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 4951.
- Ceratosoma brevicaudatum*; dehydrodendrolasin, thiofurodysin acetate; G. Cimino, S. De Stefano, L. Minale, and E. Trivellone, *Tetrahedron*, 1972, 28, 4761.
- Ceratosoma brevicaudatum*; spongian diterpenes; M. B. Ksebati and F. J. Schmitz, *J. Org. Chem.*, 1987, 52, 3766.
- Chromodoris albonotata*; spiniferin 2, pu'ulenal; G. R. Schulte and P. J. Scheuer, *Tetrahedron*, 1982, 38, 1857.
- Chromodoris cavae*; chromodorolide A; E. J. Dumdei, E. D. de Silva, R. J. Andersen, M. I. Choudhary, and J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 2712.
- Chromodoris elisabethina*; latrunculin A; R. K. Okuda and P. J. Scheuer, *Experientia*, 1985, 41, 1355.
- Chromodoris funerea*; B. Carte', M. R. Kernan, E. B. Barrabee, D. J. Faulkner, G. K. Matsumoto, and J. Clardy, *J. Org. Chem.*, 1986, 51, 3528.
- Chromodoris funerea*; luffariellins C and D; M. R. Kernan, E. B. Barrabee, and D. J. Faulkner, *Comp. Biochem. Physiol.*, 1988, 89B, 275.

- Chromodoris lochi* (*Spongia mycofijiensis*); latrunculin A, dendrolasin; Y. Kakou, P. Crews, and G. J. Bakus, *J. Nat. Prod.*, 1987, 50, 482.
- Chromodoris macfarlandi*; macfarlandins A and B; T. F. Molinski and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.* , 1986, 51, 2601.
- Chromodoris macfarlandi*; macfarlandin C, D, and E; T. F. Molinski, D. J. Faulkner, C.-H. He, G. D. van Duyne, and J. Clardy, *J. Org. Chem.* , 1986, 51, 4564.
- Chromodoris marislae*; marislin; J. E. Hochlowski and D. J. Faulkner, *Tetrahedron Lett.* , 1981, 22, 271.
- Chromodoris sedna*; sednolide, 2-methylscalarins; J. E. Hochlowski, D. J. Faulkner, L. S. Bass, and J. Clardy, *J. Org. Chem.* , 1983, 48, 1738.
- Collisella limatula*; limatulone; J. R. Pawlik, K. F. Albizati, and D. J. Faulkner, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 1986, 30, 251.
- Collisella limatula*; limatulone; K. F. Albizati, J. R. Pawlik, and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.* , 1985, 50, 3428.
- Dendrodoris grandiflora*; 6b-acetoxyolepupuane, furospongins 1 acetate, furanoterpene; G. Cimino, S. De Rosa, S. De Stefano, R. Morrone, and G. Sodano, *Tetrahedron*, 1985, 41, 1093.
- Dendrodoris grandiflora*; fasciculatin; G. Cimino, S. De Stefano, S. De Rosa, G. Sodano, and G. Villani, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1980, 89, 1069.
- Dendrodoris krebsii*, *D. tuberculosa*, *D. nigra*, *Doriopsilla japonica*, *D. albopunctata*; R. K. Okuda, P. J. Scheuer, J. E. Hochlowski, R. P. Walker, and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.* , 1983, 48, 1866.
- Dendrodoris limbata*, *D. gradiflora*; olepupuane; G. Cimino, G. Sodano, and A. Spinella, *J. Nat. Prod.*, 1988, 51, 1010.
- Dendrodoris limbata*, *Glossodoris tricolor*, *G. valenciennesi*; polygodial; G. Cimino, S. De Rosa, S. De Stefano, and G. Sodano, *Comp. Biochem. Physiol.*, B, 1982, 73, 471.
- Dendrodoris limbata*; G. Cimino, S. De Rosa, S. De Stefano, G. Sodano, and G. Villani, *Science*, 1983, 219, 1237.
- Dendrodoris limbata*; polygodial (synthesis); K. Mori and H. Watanabe, *Tetrahedron*, 1986, 42, 273.
- Dendrodoris limbata*; polygodial; G. Cimino, S. de Rosa, S. de stefano, and G. Sodano, *Experientia*, 1985, 41, 1335.
- Dendrodoris limbata*; sesquiterpene esters; G. Cimino, S. De Rosa, S. De Stefano, and G. Sodano, *Tetrahedron Lett.* , 1981, 22, 1271.
- Dendrodoris nigra*, *Doriopsilla japonica*, *D. albopunctata*; R. K. Okuda, P. J. Scheuer, J. E. Hochlowski, R. P. Walker, and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.* , 1983, 48, 1866.
- Dendrodoris tuberculosa*, *D. nigra*, *Doriopsilla japonica*, *D. albopunctata*; R. K. Okuda, P. J. Scheuer, J. E. Hochlowski, R. P. Walker, and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.* , 1983, 48, 1866.
- Dialulia sandiegensis*; chlorinated acetylenes; R. P. Walker and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.* , 1981, 46, 1475.
- Dialulia sandiegensis*; isoguanosine; F. A. Fuhrman, G. J. Fuhrman, R. J. Nachman, and H. S. Mosher, *Science*, 1981, 212, 557.

- Dialua sandiegensis*; dialusterols A and B; D. E. Williams, S. W. Ayer, and R. J. Andersen, *Can. J. Chem.*, 1986, 64, 1527.
- Dicathais orbita*; N-methylmurexine; C. C. Duke, J. V. Eichholzer, and J. K. MacLeod, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 5047.
- Dolabella auricularia*; dolastatin 3 (synthesis); G. R. Pettit, P. S. Nelson, and C. W. Holzzapfel, *J. Org. Chem.*, 1985, 50, 2654.
- Dolabella auricularia*; dolastatin 3 (synthesis); G. R. Pettit, Y. Kamano, C. W. Holzzapfel, W. J. van Zyl, A. A. Tuinman, C. L. Herald, L. Baczynskyj, and J. M. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 7581.
- Dolabella auricularia*; dolastatin 3 (synthesis); Y. Hamada, K. Kohda, and T. Shioiri, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 5303.
- Dolabella auricularia*; dolastatin 3; G. R. Pettit and C. W. Holzzapfel, *J. Org. Chem.*, 1986, 51, 4586.
- Dolabella auricularia*; dolastatin 3; G. R. Pettit and C. W. Holzzapfel, *J. Org. Chem.*, 1986, 51, 4580.
- Dolabella auricularia*; dolastatin 3; G. R. Pettit, Y. Kamano, P. Brown, D. Gust, M. Inoue, and C. L. Herald, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 905.
- Dolabella auricularia*; dolastatin 3; L.-L. Shi, W.-J. Xia, J.-H. Yang, X.-Q. Wen, and Y. Z. Huang, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 2155.
- Dolabella auricularia*; dolastatin 3; R. C. Kelly, I. Gebhard, and N. Wicnienski, *J. Org. Chem.*, 1986, 51, 4590.
- Dolabella auricularia*; dolastatin 3; Y. Hamada, K. Kohda, and T. Shioiri, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 5303.
- Dolabella auricularia*; dolastatin 10; G. R. Pettit, Y. Kamano, C. L. Herald, A. A. Tuinman, F. E. Boettner, H. Kizu, J. M. Schmidt, L. Baczynskyj, K. B. Tomer, and R. J. Bontems, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 6883.
- Dolabella auricularia*; dolastins 10, 11, 12, 13, and 15; G. R. Pettit, S. B. Singh, F. Hogan, P. Lloyd-Williams, D. L. Herald, D. D. Burkett, and P. J. Clewlow, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 5463.
- Dolabella auricularia*; dolastins 11, 12, and 13; G. R. Pettit, Y. Kamano, H. Kizu, C. Dufresne, C. L. Herald, R. J. Bontems, J. M. Schmidt, F. E. Boettner, and R. A. Nieman, *Heterocycles*, 1989, 28, 553.
- Dolabella auricularia*; dolastins 11, 12, and 13; G. R. Pettit, Y. Kamano, C. L. Herald, C. Dufresne, R. L. Cerny, D. L. Herald, J. M. Schmidt, and H. Kizu, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 5015.
- Dolabella auricularia*; dolastin 15; G. R. Pettit, Y. Kamano, C. Dufresne, R. L. Cerny, C. L. Herald, and J. M. Schmidt, *J. Org. Chem.*, 1989, 54, 6005.
- Dolabella californica*; diterpenes; D. J. Faulkner and C. Ireland, In *NATO Conference on Marine Natural Products* (Edited by D. J. Faulkner and W. H. Fenical), 1977, pp. 23-34, Plenum Press, New York.
- Dolabella californica*; diterpenes; C. Ireland, D. J. Faulkner, J. Finer, and J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98, 4664.
- Doriopsilla albopunctata*; R. K. Okuda, P. J. Scheuer, J. E. Hochlowski, R. P. Walker, and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.*, 1983, 48, 1866.
- Doriopsilla japonica*, *D. albopunctata*; R. K. Okuda, P. J. Scheuer, J. E. Hochlowski, R. P. Walker, and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.*, 1983, 48, 1866.

- Doris verrucosa*; 9-(5-deoxy-5-methylthio-β-D-xylofuranosyl) adenine; G. Cimino, A. Crispino, S. de Stefano, M. Gavagnin, and G. Sodano, *Experientia*, 1986, 42, 1301.
- Doris verrucosa*; verrucosins A and B; G. Cimino, M. Gavagnin, G. Sodano, R. Puliti, C. A. Mattia, and L. Mazzarella, *Tetrahedron*, 1988, 44, 2301.
- Elysia chlorotica*; 9,10-deoxytridachione, elysione; R. D. Dawes and J. L. C. Wright, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 2559.
- Elysia halimeda*; V. J. Paul and K. L. Van Alstyne, *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 1988, 119, 15.
- Elysia* sp.; chlorodesmin; M. E. Hay, J. R. Pawlik, J. E. Duffy, and W. Fenical, *Oecologica*, 1989, 81, 418.
- Glossodoris quadricolor*; latrunculin; D. Mebs, *J. Chem. Ecol.*, 1985, 11, 713.
- Glossodoris tricolor*, *G. valenciennesi*; polygodial; G. Cimino, S. De Rosa, S. De Stefano, and G. Sodano, *Comp. Biochem. Physiol.*, B, 1982, 73, 471.
- Glossodoris valenciennesi*; polygodial; G. Cimino, S. De Rosa, S. De Stefano, and G. Sodano, *Comp. Biochem. Physiol.*, B, 1982, 73, 471.
- Haminoea cymbalum*; kumepaloxane; A. Poiner, V. J. Paul, and P. J. Scheuer, *Tetrahedron*, 1989, 45, 617.
- Herviaperegrina*, *Flabella affinis*, *Coryphella lineata*; G. Cimino, S. De Rosa, S. De Stefano, and G. Sodano, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21, 3303.
- Hexabranchnus sanguineus*; ulapualides A and B; J. A. Roesener and P. J. Scheuer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 846.
- Hexabranchnus* sp.; kabiramides A, B, D, and E, 33-methyldihydrohalichondramide, dihydrohalichondramide; S. Matsunaga, N. Fusetani, K. Hashimoto, K. Koseki, M. Noma, H. Noguchi, and U. Sankawa, *J. Org. Chem.*, 1989, 54, 1360.
- Hypselodoris daniellae*, *Chromodoris albonotata*; spiniferin 2, pu'ulenal; G. R. Schulte and P. J. Scheuer, *Tetrahedron*, 1982, 38, 1857.
- Hypselodoris ghiselini*, *H. agassizi*; J. E. Hochlowski, R. P. Walker, C. Ireland, and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.*, 1982, 47, 88.
- Janolus cristatus*; janolusimide; G. Sodano and A. Spinella, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 2505.
- Kelletia keltii*; kelletin I and II; A. A. Tymiak and K. L. Rinehart, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 7396.
- Lamellaria* sp.; lamellarins A-D; R. J. Andersen, D. J. Faulkner, C.-H. He, G. D. van Duynne, and J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 5492.
- Melibe leonia*; S. W. Ayer and R. J. Andersen, *Experientia*, 1983, 39, 255.
- Mytilus galloprovincialis*; mytilin A and B; F. Chioccare, G. Misuraca, E. Novellino, and G. Prota, *Tetrahedron Lett.*, 1979, 3181.
- Navanax inermis*; navenone A (synthesis); H. L. Sleeper and W. Fenical, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 2367.
- Navanax inermis*; navenone A-C (synthesis); M. Sakakibara and M. Matsui, *Agric. Biol. Chem.* 1979, 43, 117.
- Navanax inermis*; navenone A-C; H. L. Sleeper and W. Fenical, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 2367.

- Navanax inermis; navenone A-C; W. Fenical, H. L. Sleeper, V. J. Paul, M. O. Stallard, and H. H. Sun, *Pure Appl. Chem.*, 1979, 51, 1865.
- Navanax inermis; navenone B (synthesis); L. Duhamel, G. Ple, and Y. Ramondenc, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 7377.
- Navanax inermis; navenones; H. L. Sleeper, V. J. Paul, and W. Fenical, *J. Chem. Ecol.*, 1980, 6, 57.
- Nerita albicilla; fulvoplumierin; R. Sanduja, A. J. Weinheimer, K. L. Euler, and M. Alam, *J. Nat. Prod.*, 1985, 48, 335.
- Nerita albicilla; isoflavones, albizoin; R. Sanduja, A. J. Weinheimer and M. Alam, *J. Chem. Res. (S)*, 1985, 56.
- Nerita albicilla; isopterodine; G. E. Martin, R. Sanduja, and M. Alam, *J. Nat. Prod.*, 1986, 49, 406.
- Nucella emarginata, *Dicathais orbita*; N-methylmurexine; C. C. Duke, J. V. Eichholzer, and J. K. MacLeod, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 5047.
- Octopus vulgaris; adeno-chromine A-C; S. Ito, G. Nardi, A. Palumbo, and G. Prota, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1979, 2617.
- Onchidella binneyi; onchidal; C. Ireland and D. J. Faulkner, *Bioorg. Chem.*, 1978, 7, 125.
- Onchidium verruculatum; C. M. Ireland, J. E. Biskupiak, G. J. Hite, M. Rapposch, P. J. Scheuer, and J. R. Ruble, *J. Org. Chem.*, 1984, 49, 559.
- Ovula ovum; cembraniod, sarcophytonin A; J. C. Coll, D. M. Tapiolas, B. F. Bowden, L. Webb, and H. Marsh, *Mar. Biol.*, 1983, 74, 35.
- Patinopecten yessoensis; pectenotoxin 3; M. Murata, M. Sano, T. Iwashita, H. Naoki, and T. Yasumoto, *Agric. Biol. Chem.*, 1986, 50, 2693.
- Patinopecten yessoensis; pectenotoxiol 1; T. Yasumoto, M. Murata, Y. Oshima, N. Sano, G. K. Matsumoto, and J. Clardy, *Tetrahedron*, 1985, 41, 1019.
- Patinopecten yessoensis; yessotoxin; M. Murata, M. Kumagai, J. S. Lee, and T. Yasumoto, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 5869.
- Patinopecten yessoensis; polyhydroxylated sterols; M. Iorizzi, L. Minale, R. Riccio, J.-S. Lee, and T. Yasumoto, *J. Nat. Prod.*, 1988, 51, 1098.
- Peronia peronii; peroniatrionol I and II; J. E. Biskupiak and C. M. Ireland, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 4307.
- Philinopsis speciosa; niuhinone A and B; S. J. Coval, G. R. Schulte, G. K. Matsumoto, D. M. Roll, and P. J. Scheuer, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 5359.
- Philinopsis speciosa; pulo'upone (synthesis); S. D. Burke, A. D. Piscopio, and J. L. Buchanan, *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 2757.
- Philinopsis speciosa; pulo'upone (synthesis); W. Oppolzer, D. Dupuis, G. Poli, T. M. Raynham, and G. Bernardinelli, *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 5885.
- Philinopsis speciosa; pulo'pone; T. Sugahara, T. Iwata, M. Yamaoka, and S. Takano, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 1821.
- Philinopsis speciosa; pulo'upone; S. J. Coval and P. J. Scheuer, *J. Org. Chem.*, 1985, 50, 3024.

- Phylloidesmium longicirra*; trocheliophoral; J. C. Coll, B. F. Bowden, D. M. Tapiolas, R. H. Willis, P. Djura, M. Streamer, and L. Trott, *Tetrahedron*, 1985, 41, 1085.
- Placobranchus ocellatus*; photodeoxytridachione, 9,10-deoxytridachione; C. Ireland and P. J. Scheuer, *Science*, 1979, 205, 922.
- Planaxis sulcatus*; cembranoids; G. S. Linz, R. Sanduja, A. J. Weinheimer, M. Alam, and G. E. Martin, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 4833.
- Planaxis sulcatus*; dihydrosinularin, 11-epi-sinularin; R. Sanduja, S. K. Sanduja, A. K. Weiheimer, M. Alam, and G. E. Martin, *J. Nat. Prod.*, 1986, 49, 718.
- Planaxis sulcatus*; jeunicin; R. Sanduja, G. S. Linz, M. Alam, A. J. Weinheimer, G. E. Martin and E. L. Ezell, *J. Heterocycl. Chem.*, 1986, 23, 529.
- Scaphander lignarius*; lignarenone A and B; G. Cimino, A. Spinella, and G. Sodano, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 5003.
- Siphonaria atra*, *S. normalis*, *S. laciniosa*; J. E. Hochlowski, J. C. Coll, D. J. Faulkner, J. E. Biskupiak, C. M. Ireland, Q.-T. Zheng, C.-H. He, and J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 6748.
- Siphonaria australis*; J. E. Hochlowski and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.*, 1984, 49, 3838.
- Siphonaria baconi*; baconipyrones A-D; D. C. Manker, D. J. Faulkner, T. J. Stout, and J. Clardy, *J. Org. Chem.*, 1989, 54, 5371.
- Siphonaria baconi*; siphonarin A; J. E. Hochlowski, J. C. Coll, D. J. Faulkner, J. E. Biskupiak, C. M. Ireland, Q.-T. Zheng, C.-H. He, and J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 6748.
- Siphonaria denticulata*; denticulatins A and B; J. E. Hochlowski, D. J. Faulkner, G. K. Matsumoto, and J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 7413.
- Siphonaria diemenensis*; diemenensin A and B; J. E. Hochlowski and D. J. Faulkner, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 24, 1917.
- Siphonaria grisea*; siphonarienedione, siphonarienolone; M. Norte, F. Catalo, and A. G. Gonza'lez, *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 2879.
- Siphonaria laciniosa*; J. E. Hochlowski, J. C. Coll, D. J. Faulkner, J. E. Biskupiak, C. M. Ireland, Q.-T. Zheng, C.-H. He, and J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 6748.
- Siphonaria lessoni*; norpectinatone; R. J. Capon and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.*, 1984, 49, 2506.
- Siphonaria maura*; maurapyrones A-D, maurenone; D. C. Manker, D. J. Faulkner, C.-F. Xe, and J. Clardy, *J. Org. Chem.*, 1986, 51, 814.
- Siphonaria maura*; vallartanones A and B; D. C. Manker and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.*, 1989, 54, 5374.
- Siphonaria maura*; vallartanones A and B; D. C. Manker, D. J. Faulkner, C.-E. Xe, and J. Clardy, *J. Org. Chem.*, 1986, 51, 814.
- Siphonaria normalis*; muamvatin; D. C. Manker and D. J. Faulkner, *Tetrahedron*, 1987, 43, 3677.
- Siphonaria normalis*; muamvatin; D. M. Roll, J. E. Biskupiak, C. L. Mayne, and C. M. Ireland, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 6680.
- Siphonaria normalis*, *S. laciniosa*; J. E. Hochlowski, J. C. Coll, D. J. Faulkner, J. E. Biskupiak, C. M. Ireland, Q.-T. Zheng, C.-H. He, and J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 6748.

- Siphonaria pectinata*; pectinatone; J. E. Biskupiak and C. M. Ireland, *Tetrahedron Lett.* , 1983, 24, 3055.
- Siphonaria zelandica*, *Siphonaria atra*, *S. normalis*, *S. laciniosa*; J. E. Hochlowski, J. C. Coll, D. J. Faulkner, J. E. Biskupiak, C. M. Ireland, Q.-T. Zheng, C.-H. He, and J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 6748.
- Steilochelilus longicauda*; debromoaplysiatoxin; P. Park, C. A. Broka, B. F. Johnson, and Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 6205.
- Steilochelilus longicauda*; debromoaplysiatoxin; R. E. Moore, A. J. Blackam, C. E. Cheuk, J. S. Mynderse, G. K. Matsumoto, J. Clardy, R. W. Woodward, and J. C. Craig, *J. Org. Chem.* , 1984, 49, 2484 (see also *J. Org. Chem.* , 1987, 52, 5749).
- Stylocheilus longicauda*; deoxydebromoaplysiatoxin (synthesis); H. Toshima, T. Suzuki, S. Nishiyama, and S. Yamamura, *Tetrahedron Lett.* , 1989, 30, 6725.
- Tethys fimbria*; prostaglandin 1,15-lactones; G. Cimino, A. Spinella, and G. Sodano, *Tetrahedron Lett.* , 1989, 30, 3589.
- Tochuine tetraquetra; tochuinyl acetate, dihydrotochuinyl acetate, rubifolide, pukalide, ptilosarconone, butanoate; D. E. Williams and R. J. Andersen, *Can. J. Chem.*, 1987, 65, 2244.
- Tridachia crispata*; crispatone, crispatene; C. Ireland, D. J. Faulkner, J. S. Finer, and J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 1275.
- Tridachia crispata*; tridachione, 9,10-deoxytridachione, crispatone, crispatene; C. Ireland and D. J. Faulkner, *Tetrahedron*, 1981, 37, 233.
- Tridachia crispata*; tridachiapyrone A-F, isotridachiapyrone A and B; C. Ireland and D. J. Faulkner, *Tetrahedron*, 1981, 37, Suppl. 1, p. 233.
- Tridachiella diomedea*, *Tridachia crispata*; tridachione, 9,10-deoxytridachione, crispatone, crispatene; C. Ireland and D. J. Faulkner, *Tetrahedron*, 1981, 37, 233.
- Tridachiella diomedea*; 15-nortridachione, 15-nor-9,10-deoxytridachione; P. S. Kay and D. J. Faulkner, *Bol. Soc. Chil. Quim.*, 1984, 29, 329.
- Tridachiella diomedea*; tridachione, 9,10-deoxytridachione; C. Ireland, D. J. Faulkner, B. A. Solheim, and J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 100, 1002.
- Tridacna maxima*; germacrene C, sugar sulfate; J. S. Edmonds, K. A. Francesconi, P. C. Healy, and A. H. White, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1982, 2989.
- Trimusculus reticulatus*; diterpenes; S. H. Rice, *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 1985, 93, 83.
- Triopha catalinae*; triophamine (synthesis); E. Piers, J. M. Chong, K. Gustafson, and R. J. Andersen, *Can. J. Chem.*, 1984, 62, 1.
- Triopha catalinae*; triophamine; K. Gustafson and R. J. Andersen, *J. Org. Chem.* , 1982, 47, 2167.
- Umbraculum mediterneum*; umbraculumins A and C; G. Cimino, A. Crispino, A. Spinella, and G. Sodano, *Tetrahedron Lett.* , 1988, 29, 3613.
- Umbraculum mediterraneum*; umbraculumin B; G. Cimino, A. Spinella, A. Scopa, and G. Sodano, *Tetrahedron Lett.* , 1989, 30, 1147.
- Unidentified; kabiramide C; S. Matsunaga, N. Fusetani, K. Hashimoto, K. Koseki, and M. Noma, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 847.

Unidentified; sphinxolide; G. Guella, I. Mancini, G. Chiasera, and F. Pietra, *Helv. Chim. Acta*, 1989, 72, 237.



## TUNICATES

- Amaroucium multiplicatum*; hydroquinones; A. Sato, T. Shindo, N. Kasanuki, and K. Hasegawa, *J. Nat. Prod.*, 1989, 52, 975.
- Aplidium californicum*; hydroquinone; B. M. Howard, K. Clarkson, and R. L. Bernstein, *Tetrahedron Lett.*, 1979, 4449.
- Aplidium constellatum*; chromenol; N. M. Targett and W. S. Keeran, *J. Nat. Prod.*, 1984, 47, 556.
- Aplidium fuscum*; thymidine-5'-carboxylic acid, 2'-deoxyuridine-5'-carboxylic acid; N. Dematte', A. Guerriero, F. Lafargue, and F. Pietra, *Comp. Biochem. Physiol.*, B, 1986, 84, 11.
- Aplidium pliciferum*; 2-vanilloyl imidazole; L. Arabshahi and F. J. Schmitz, *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 1099.
- Aplidium pliciferum*; thiazoles, imidazoles; L. Arabshi and F. J. Schmitz, *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 1099.
- Aplidium* sp.; 1,2,3-trithiane der.; B. R. Copp, J. W. Blunt, M. G. H. Munro, and L. K. Pannell, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 3703.
- Aplidium* sp.; aplidiasphingosine (synthesis); K. Mori and T. Umemura, *Tetrahedron Lett.*, 1981, 22, 4429, 4433; 1982, 23, 3391.
- Aplidium* sp.; aplidiaspongosine (synthesis); T. Umemura and K. Mori, *agric. Biol. Chem.* 1987, 51, 217.
- Aplidium* sp.; aplidiaspongosine; G. T. Carter and K. L. Rinehart, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 100, 7441.
- Aplidium* sp.; isomer of aplidiasphingosine; T. Umemura and K. Mori, *Agric. Biol. Chem.*, 1987, 51, 217.
- Aplidium* sp.; verapliquinones; G. Guella, I. Mancini, and F. Pietra, *Helv. Chim. Acta*, 1987, 70, 621.
- Ascidia nigra*; tunichrome An-1; B. A. Horenstein and K. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 6242.
- Ascidia nigra*; tunichrome An-1; R. C. Bruening, E. M. Oltz, J. Furukawa, K. Nakanishi, and K. Kustin, *J. Nat. Prod.*, 1986, 49, 193.
- Ascidia nigra*; tunichrome B-1; R. C. Bruening, E. M. Oltz, J. Furukawa, K. Nakanishi, and K. Kustin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 5298.
- Ascidia nigra*; tunichrome B-1; R. C. Bruening, E. M. Oltz, J. Furukawa, K. Nakanishi, and K. Kustin, *J. Nat. Prod.*, 1986, 49, 193.
- Ascidia nigra*; *Mogula manhattensis*; tunichromes; E. M. Oltz, R. C. Bruening, M. J. Smith, K. Kustin, and K. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 6162.
- Ciona intestinalis*; steroidal hydroperoxide; M. Guyot, D. Davoust, and C. Belaud, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 23, 1905; M. Guyot, E. Morel, and C. Belaud, *J. Chem. Res. (S)*, 1983, 188.
- Cystodytes dellechiaiei*; cystodytins A-C; J. Kobayashi, J. Cheng, M. R. Wa'Ichli, H. Nakamura, Y. Hirata, T. Sasaki, and Y. Ohizumi, *J. Org. Chem.*, 1988, 53, 1800.
- Dendrodoa grossularia*; dendrodione (synthesis); I. T. Hogan and M. Sainsbury, *Tetrahedron*, 1984, 40, 681.
- Dendrodoa grossularia*; dendrodione; S. Heitz, M. Durgeat, M. Guyot, C. Brassy, and B. Bachet, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21, 1457.
- Dendrodoa grossularia*; grossularine 1 and 2; C. Moquin and M. Guyot, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 5047.

- Dendrodoa grossularia*; grossularine 1 and 2; C. Moquin-Pathey and M. Guyot, *Tetrahedron*, 1989, 45, 3445.
- Dendrodoa grossularia*; indol-3-yl-4H-imidazol-4-one; M. Guyot and M. Meyer, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 2621.
- Didemnum candidum*; ascidiatrienolides A-C; N. Lindquist and W. Fenical, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 2735.
- Didemnum characeum*; lamellarins E-H; N. Lindquist, W. Fenical, G. D. Van Duyne, and J. Clardy, *J. Org. Chem.*, 1988, 53, 4570.
- Didemnum* sp.; 3,5-di-iodo-4-methoxyphenylethylamine; D. F. Sesin and C. M. Ireland, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 403.
- Didemnum* sp.; ascididemin (synthesis); F. Bracher, *Heterocycles*, 1989, 29, 2093.
- Didemnum* sp.; ascididemin; J. Kobayashi, J. Cheng, H. Nakamura, Y. Ohizumi, Y. Hirata, T. Sasaki, T. Ohta, and S. Nozoe, *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 1177.
- Didemnum ternatanum*; N,N'-di(phenylethyl)urea; C. M. Ireland, A. R. Durso, Jr., and P. J. Scheuer, *J. Nat. Prod.*, 1981, 44, 360.
- Didemnum voeltzkowi*; didemnenones; N. Lindquist, W. Fenical, D. F. Sesin, C. M. Ireland, G. D. Van Duyne, C. J. Forsyth, and J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 1308.
- Diplosoma* sp.; diplamine; G. A. Charyulu, T. C. McKee, and C. M. Ireland, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 4201.
- Eudistoma* cf. *rigida*; iejimalides A and B; J. Kobayashi, J. Cheng, T. Ohta, H. Nakamura, S. Nozoe, Y. Hirata, Y. Ohizumi, and T. Sasaki, *J. Org. Chem.*, 1988, 53, 6147.
- Eudistoma fragum*; N,N-dimethyl-5-bromotryptamine, woodinine; C. Debitus, D. Laurent, and M. Pais, *J. Nat. Prod.*, 1988, 51, 799.
- Eudistoma glaucus*; eudistomidin-A; J. Kobayashi, H. Nakamura, Y. Ohizumi, and Y. Hirata, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 1191.
- Eudistoma olivaceum*; 7-bromoeudistomin D (synthesis); Y. Nakamura, J. Kobayashi, J. Gilmore, M. Mascal, K. L. Rinehart, Jr., H. Nakamura, and Y. Ohizumi, *J. Biol. Chem.*, 1986, 261, 4139.
- Eudistoma olivaceum*; eudistomins (synthesis); K. L. Rinehart, Jr., J. Kobayashi, G. C. Harbour, J. Gilmore, M. Mascal, T. G. Holt, L. S. Shield, and F. Lafargue, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 3378.
- Eudistoma olivaceum*; eudistomins R-T; K. F. Kinzer and J. H. Cardellina, II, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 925.
- Eudistoma olivaceum*; eudistomins; J. Kobayashi, G. C. Harbour, J. Gilmore, and K. L. Rinehart, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 1526.
- Eudistoma olivaceum*; eudistomins; K. L. Rinehart, Jr., J. Kobayashi, G. C. Harbour, R. G. Hughes, Jr., S. A. Mizsak, and T. A. Scahill, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 1524.
- Eudistoma* sp.; eliatin; A. Rudi, Y. Benahayu, I. Goldberg, and Y. Kashman, *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 6655.
- Eudistoma* sp.; segoline A, isosegoline A, nor-segoline; A. Rudi, Y. Benahayu, I. Goldberg, and Y. Kashman, *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 3861.

- Eudistoma sp.; segoline B, debromoshermilamine A; A. Rudi and Y. Kashman, *J. Org. Chem.*, 1989, 54, 5331.
- Halocynthia roretzi; halocynine; K. Watanabe, S. Matsunaga, and S. Konosu, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 2003.
- Halocynthia roretzi; mycosporine der.; J. Kobayashi, H. Nakamura, and Y. Hirata, *Tetrahedron Lett.*, 1981, 22, 3001.
- Leptoclinides sp.; 2-bromoleptoclinidinone; S. J. Bloor and F. J. Schmitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 6134.
- Leptoclinides sp.; 2-bromoleptoclinidinone; F. S. de Guzman, and F. J. Schmitz, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 1069.
- Lissoclinum bistratum; bistramide A; D. Gouiffies, S. Moreau, N. Helbecque, J. L. Bernier, J. P. He'nichart, Y. Barbin, D. Laurent, and J. F. Verbist, *Tetrahedron*, 1988, 44, 451.
- Lissoclinum bistratum; bistramides A and B, bistratenes A and B; B. M. Degnan, C. J. Hawkins, M. F. Lavin, E. J. McCaffrey, D. L. Parry, and D. J. Watters, *J. Med. Chem.*, 1989, 32, 1354.
- Lissoclinum patella; lissoclinamide 6; F. J. Schmitz, M. B. Ksebati, J. S. Chang, J. L. Wang, M. B. Hossain, D. van der Helm, M. H. Engel, A. Serban, and J. A. Silfer, *J. Org. Chem.*, 1989, 54, 3463.
- Lissoclinum patella; patellamide A; Y. Hamada, M. Shibata, and T. Shioiri, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 6501.
- Lissoclinum patella; patellamide B; U. Schmidt and H. Griesser, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 163.
- Lissoclinum patella; patellamides B and C; U. Schmidt, R. Utz, and P. Gleichi, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 4367.
- Lissoclinum patella; patellamides B and C; Y. Hamada, M. Shibata, and T. Shioiri, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 5155.
- Lissoclinum patella; patellamides B and C; Y. Hamada, M. Shibata, and T. Shioiri, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 5159.
- Lissoclinum patella; patellamide A-C; C. M. Ireland, A. R. Durso, Jr., R. A. Newman, and M. P. Hacker, *J. Org. Chem.*, 1982, 47, 1807.
- Lissoclinum patella; patellamide A-C; J. E. Biskupiak and C. M. Ireland, *J. Org. Chem.*, 1983, 48, 2304.
- Lissoclinum patella; patellamides A-C, prelissoclinamide 2, prepatellamide B, preulicyclamide; D. F. Sesin, S. J. Gaskell, and C. M. Ireland, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1986, 95, 853.
- Lissoclinum patella; patellamide D, lissoclinamide 4 and 5; B. M. Degnan, C. J. Hawkins, M. F. Lavin, E. J. McCaffrey, D. L. Parry, A. L. van den Brenk, and D. J. Watters, *J. Med. Chem.*, 1989, 32, 1349.
- Lissoclinum patella; patellazole B; D. G. Corley, R. E. Moore, and V. J. Paul, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 7920.
- Lissoclinum patella; patellazole C; T. M. Zabriskie, C. L. Mayne, and C. M. Ireland, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 7919.
- Lissoclinum patella; ulicyclamide (synthesis); T. Sugiura, Y. Hamada, and T. Shioiri, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 2251.