

# 凹顶藻属海藻化学成分研究进展

## Recent progress in the study of some chemical constituents from *Laurencia* spp.

史大永<sup>1</sup>, 贺娟<sup>2</sup>, 许凤<sup>2</sup>, 袁兆慧<sup>1</sup>, 范晓<sup>1</sup>, 石建功<sup>3</sup>, 韩丽君<sup>1</sup>

(1. 中国科学院海洋研究所, 山东青岛 266071; 2. 青岛大学医学院附属医院, 山东青岛 266003; 3. 中国医学科学院暨协和医科大学药物研究所, 北京 100050)

中图分类号: Q501

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2007)04-0081-11

海洋生物通过生物链、化学信息传递、化学进攻、化学防御等机制相互依存、相对独立、维系着独特紧密的海洋生物体系, 作为海洋物质代谢原动力的海藻为了对抗食藻动物的吞食, 大多能产生一些有特色的代谢物质, 其中凹顶藻属因富含萜类化合物著称, 这类化合物含有异戊二烯结构单元, 不仅结构新颖, 许多还有很强的生物活性。凹顶藻属红藻门

(Rhodophyta), 红藻纲(Rhodophyceae), 仙菜目(Ceramiales), 仙菜科(Ceramiaceae), 凹顶藻属(*Laurencia*), 近年来从中得到了许多倍半萜, 二萜, 三萜类化合物以及 C<sub>15</sub> 聚乙醚类衍生物等, 但未见单萜的相关报道。作者通过一些代表性结构就 80 年代中期以来凹顶藻属海藻化学成分研究进行综述。

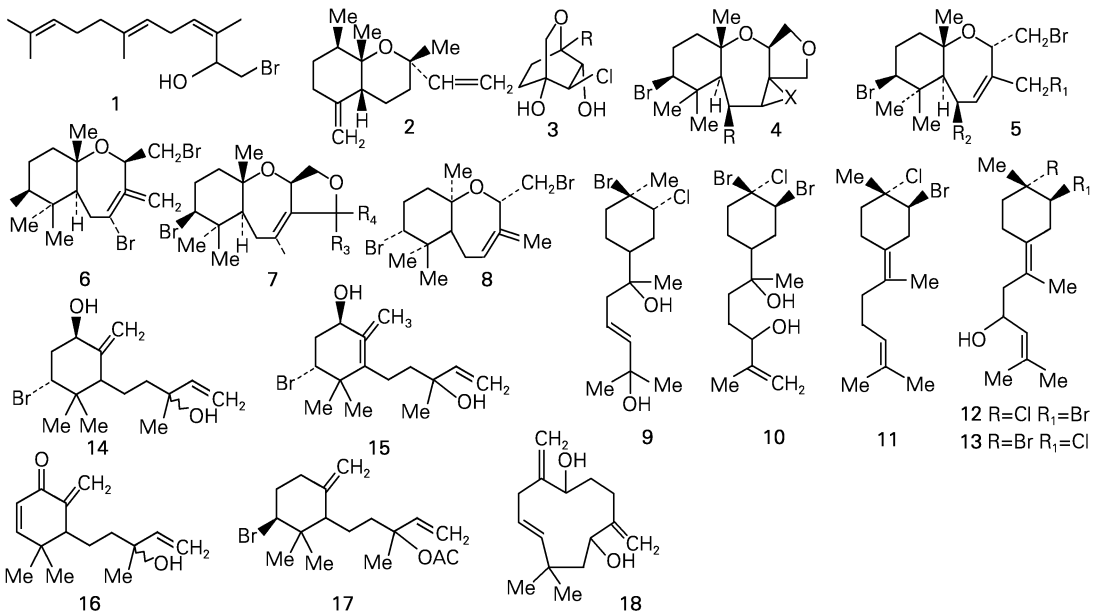


图 1 化合物 1~18 的结构式

### 1 倍半萜 (sesquiterpene)

无论从数目还是结构骨架类型上, 倍半萜都是萜类化合物中最多的一支, 从凹顶藻中分离鉴定了大量倍半萜类成分, 包括无环、单环、双环和三环倍半萜, 结构中大多含有卤素, 其中以溴、氯为主。

收稿日期: 2005-03-06 修回日期: 2005-06-21

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (30530080)

作者简介: 史大永 (1977), 男, 山东省烟台市人, 博士, 研究方向为海洋天然产物, E-mail: shidayong@ms.qdio.ac.cn; 韩丽君, 通讯作者, 电话: 0532-82898702, E-mail: Ljhan@ms.qdio.ac.cn; 石建功, 通讯作者, 010-83154789, shijg@imm.ac.cn



近几年从凹顶藻中发现的链状倍半萜很少,仅从日本海域 *Laurencia luzonensis* 中发现一种溴代多烯醇 **1**<sup>[1]</sup>。单环结构的倍半萜比较常见,如 Ayyad 等<sup>[2]</sup> 从 *L. obtusa* 中得到一种六元环醚上携烯的倍半萜 dactyloxene **2**; 从菲律宾海域的 *L. majuscula* 中得到的化合物 **3**<sup>[3]</sup> 是一种具有环氧桥环的氯代倍半萜, De Nys 等<sup>[4]</sup> 从相同海域的 *L. flexilis* 得到一组具有七元环醚结构的化合物 **4, 5, 6, 7**; 而从中国南沙群岛的 *L. karlae* Zhang et Zia 亦得到具有相似结构的化合物 **8**<sup>[5]</sup>; 凹顶藻属倍半萜 Bisabolane type 衍生物大多带有双键结构, 如从西班牙的 *L. caespitosa* 得到化合物 **9, 10**<sup>[6]</sup>, 从新西兰海域 *L. gracilis* 中得到的化合物 **11**<sup>[7]</sup> 以及从 *L. obtusa* 中得到的 puertitols **12, 13**<sup>[8]</sup> 都属于 Bisabolane 类型; Norte 等<sup>[9]</sup> 从 *L. caespitosa* 中得到 3 种具有末端烯键基团的 synderol 衍生物 **14, 15, 16**; Ayyad 等<sup>[10]</sup> 从 *L. obtusa* 中发现了具有类似结构的 hurgadenyne **17**; Takeda 等<sup>[11]</sup> 从 *L. obtusa* (Hudson) (Lamouroux) 中得到一种具有十一元环结构的化合物 **18**。

凹顶藻中双环结构倍半萜种类最多, 主要分为 Chamigrane type, Laurane type, Brasilane type 3 种类型, 其中最常见类型为 Chamigrane type, 如从 *L. composita* Yamada 中发现了化合物 **19, 20**<sup>[12]</sup>; Kimura 等<sup>[13]</sup> 从 *L. nidifica* 中分离得到 14 种 chamigrane 衍生物 **21, 22** 等; 从我国西沙群岛 *L. majuscula* 中得到的化合物 **23**<sup>[14]</sup>; 从日本海域凹顶藻中得到化合物 **24, 25**<sup>[15]</sup>; 从新西兰 *L. gracilis* 中得到化合物 **26**<sup>[16]</sup>; Ahmad 等从 *L. pinatifida* 得到化合物 **27**<sup>[17]</sup>, **28**<sup>[18]</sup>, 其中 **28** pinatifenol 为结构特殊的 chamigrene 重排衍生物; 不同研究小组从 *L. obtusa* 分别得到化合物 **29**<sup>[19]</sup>, **30, 31**<sup>[20]</sup>, **32**<sup>[10]</sup>, **33, 34, 35**<sup>[21]</sup>, 其中化合物 **29, 31, 33** 都含有一个环氧三元环结构, 另外从 *L. glomerata* 中也得到具有环氧三元环结构的化合物 **36**<sup>[22]</sup>; Kennedy 等<sup>[20]</sup> 从 *L. scoparia* 中得到六元环连有酮羟基的化合物 **37**, *L. obtusa* 中

得到一个由六元环和桉树脑 cineole 部分组成的倍半萜 **38**<sup>[23]</sup>; chamigrene 衍生物大多为多卤素取代 (Br, Cl), 而从澳大利亚海域和我国南海海域的 *L. majuscula* 中分别到了单溴代倍半萜 **39**<sup>[24]</sup>, **40**<sup>[25]</sup>。除了 chamigrane type, laurane type 也比较常见, 如从 *L. venusta* Yamada 中分离到此前仅在海兔, 海绵等海洋动物中发现的化合物 **41**<sup>[12]</sup>; 从日本海域凹顶藻中分离得到不含卤素的化合物 **42**<sup>[15]</sup>; 从新西兰的 *L. gracilis* 中得到化合物 **43**<sup>[16]</sup>; Ahmad 等<sup>[26]</sup> 从 *L. pinatifida* 得到含有环氧三元环结构的 Laurol **44** 都属于 laurane type。Brasilane type 为六元环并五元环结构, 从地中海海域和希腊海域的 *L. obtusa* 分别得到一系列具有 Brasilane 骨架的化合物 **45, 46**<sup>[27]</sup>, **47, 48, 49**<sup>[28]</sup>, **50, 51, 52**<sup>[29]</sup>; 从澳大利亚的 *L. marianensis* 得到的化合物 **53**<sup>[30]</sup>; 从 *L. implicata* 得到的化合物 **54, 55**<sup>[31]</sup> 都属于 Brasilane type; Wright 等<sup>[32]</sup> 从 *L. perforata* 中发现了 3 种不含卤原子的倍半萜 **56, 57, 58**, 其中化合物 **56** 亦具有 brasilane 骨架。除了上述 3 种类型外, 还有很多骨架新颖的双环倍半萜, 如 Fukuzawa 等<sup>[33]</sup> 从 *L. nipponica* 得到两个六元并环结构的化合物 **59**; 从智利东海岸 *L. claviformis* 中得到具有桥环结构的化合物 **60**<sup>[34]</sup>, 对孵化海胆卵细胞分裂有抑制作用; 从菲律宾的 *L. majuscula* 得到化合物 **61, 62, 63**<sup>[3]</sup>, 其中化合物 **63** 在 NCI 60 cell 细胞毒性筛选中显示一定活性。

近年发现的三环结构倍半萜不是很多, 如从澳大利亚的 *L. majuscula* 中分离到化合物 **64**<sup>[24]</sup>; 从中国南海的同名藻种中得到 cedrene(柏木烯类型) 溴代倍半萜 **65**<sup>[35]</sup>; 从热带 *L. tenera* 得到新骨架结构化合物 **66, 67**<sup>[36]</sup>; Norte 等<sup>[37]</sup> 从 *L. viridis* 分到一种重排倍半萜 Viridianol **68**; 从地中海 *L. obtusa* 中得到具有三环 humulane 骨架的化合物 **69**<sup>[38]</sup>; Guella 等从意大利西海岸厄尔巴岛的 *L. microcladia* Kutzing 中得到的化合物 **70**<sup>[39]</sup>, **71**<sup>[40]</sup>, 其中化合物 **71** 极易发生重排而成为新结构茛。

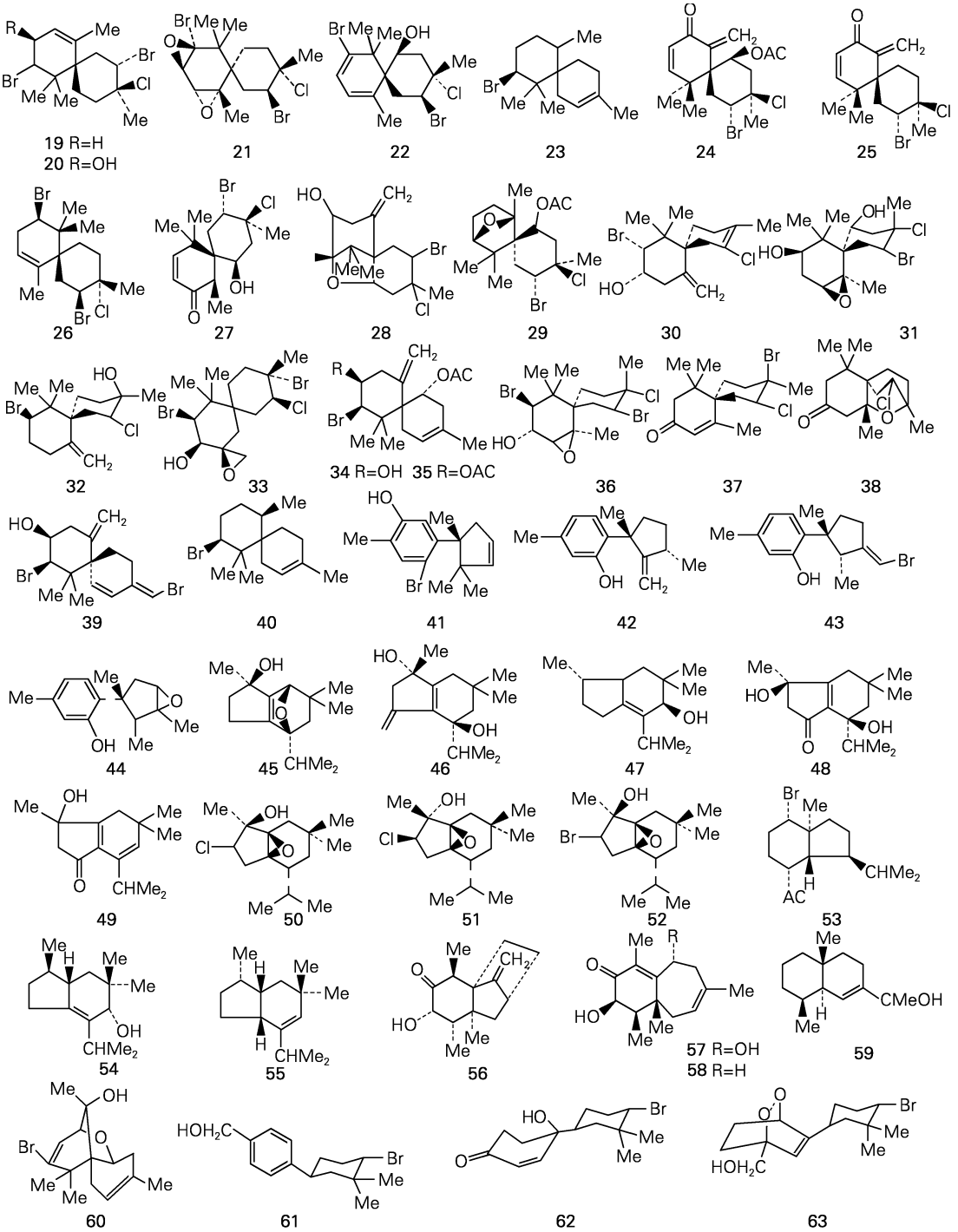


图2 化合物 19~ 63 的结构式

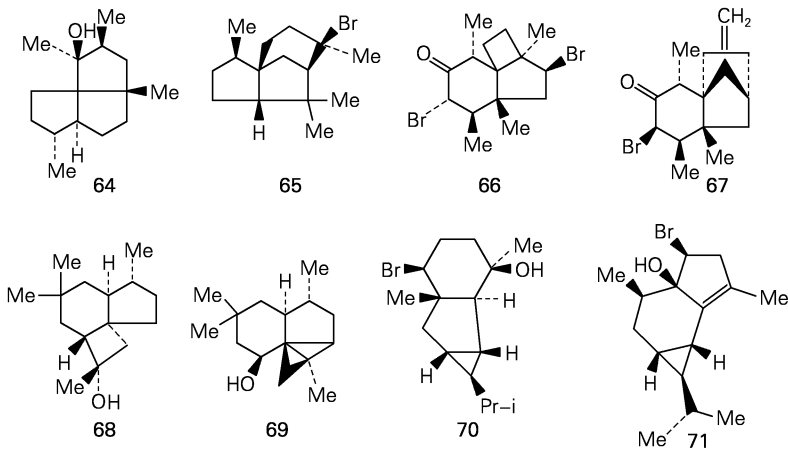


图3 化合物 64~ 71 的结构式

## 2 二萜 (diterpenoids)

1973 年以前在海洋生物中只发现了 4 种二萜类化合物,近年随着分离纯化和结构测定方法不断发展,海洋生物二萜类化合物研究发展很快。相对倍半萜而言,二萜总体数量不多,但结构变化较大,包括链状、单环、双环、三环和四环二萜代谢产物。

近年来从凹顶藻中发现的链状二萜类化合物很少,只从地中海的 *L. microcladia* 中得到一个链状不饱和二萜多烯醇 **72**<sup>[41]</sup>。单环二萜也相对不多, Guelia 等<sup>[42]</sup> 从意大利海域 *L. microcladia* 中得到一种具有六元环的链状溴代二萜 **73**,同时还得到一个具有三环结构的二萜类化合物 **74**<sup>[42]</sup>; Norte 等<sup>[43]</sup> 从 *L. viridis* 中得到的环植烷类单环二萜化合物 **75**, **76** 亦具有链状结构。从日本冲绳海域的 *L. yonaguniensis* Masuda et Abe 中得到一种名为 neoirietraol 的新骨架三环溴代二萜化合物 **77**<sup>[44]</sup>,此化合物显示出对卤虫的毒性和对两种海洋细菌的抗性。Takahashi 等<sup>[45]</sup> 从日本海域的 *L. species* 分离到双环二萜 Anhydroaplysiadiol **78**; 从日本 Okinawan 海域和卡塔尔海域的凹顶藻中分别得到属于 labdane 系列的双环溴代二萜化合物 **79**, **80**<sup>[46]</sup>, **81**<sup>[47]</sup>, Suzuki 等<sup>[48]</sup> 从 *L. venusta* 得到类似结构的环氧环开环衍生物 Venustanol **82**。三环二萜结构变化多样,从 *L. luzonensis* 中得到一种含有环庚烷环的三环二萜 **83**<sup>[49]</sup>,苏镜娉等<sup>[50]</sup> 从中国南海南沙群岛的 *L. karlae* 中得到了较为类似的化合物 **84**,而从相同海域的 *L. karlae* Zhant et Xia 中则得到一种含有九元环结构的 benkarlaol **85**<sup>[51]</sup>; Brennan 等<sup>[52]</sup> 从夏威夷 *L. majuscula* 中得到了结构新颖的化合物 **86**, **87**; Takeda 等<sup>[53]</sup> 从 *L. obtusa* (Hudson) Lamouroux 中得到了一

种被十六碳脂肪酸酯化的二萜类化合物 **88**,在细胞毒活性实验中对 B16 cell 的  $IC_{50} = 0.78 \text{ g/L}$ 。从日本海域 *L. saitoi* 中得到对鲍鱼、海胆有显著的拒食性的四环二萜化合物 **89**, **90**, **91**<sup>[54]</sup>,从 *L. obtusa* (Hudson) Lamouroux 中得到具有 parguerane 骨架的四环二萜类化合物 **92**, **93**, **94**, **95**<sup>[55]</sup>,证明有细胞毒活性。

## 3 三萜 (triterpene)

从生源观点看,三萜类化合物可看作由鲨烯 (squalene) 通过不同方式环合而成,陆生生物中的三萜类化合物大多以四环五环类型存在,跟陆生生物不同,海洋生物中发现的三萜类化合物不多,但结构变化很大。从 *L. intricata* 中发现的结构对称的化合物 **96**<sup>[56]</sup> 是含有两个环醚的链状卤代三萜;从我国西沙群岛 *L. majuscula* 中得到一种非卤代的四环三萜 **97**<sup>[44]</sup> 末端携有烯键。凹顶藻三萜类化合物很多都是以聚醚结构形式存在,具有角鲨烯骨架的聚醚类化合物大多具有较强的生物活性,例如 Suzuki 等<sup>[57]</sup> 从一种越南凹顶藻 *L. calliclada* Masuda sp Ined 中得到的化合物 **98**,具有细胞毒性; Sakemi 等<sup>[58]</sup> 从 *L. venusta* 得到的具有四环醚结构的角鲨烯衍生物 **99**,具有明显的抗病毒活性。从 *L. viridis* 分出具有环烯醚环结构的化合物 **100**, **101**<sup>[59]</sup>,显示出较好的细胞毒性; Suzuki 等<sup>[60]</sup> 从 *L. obtusa* 得到了具有细胞毒活性的化合物 **102**。从 *L. viridis* 中得到具有抗肿瘤活性的 squalene 衍生物 **103**<sup>[61]</sup>。Souto 等<sup>[62]</sup> 从 *L. viridis* 中发现了三种聚醚类化合物 **104**, **105**, **106**; 从 *L. omaezakiana* Masuda sp Ined 得到的一种含有五个环醚的溴代三萜 **107**<sup>[63]</sup>。

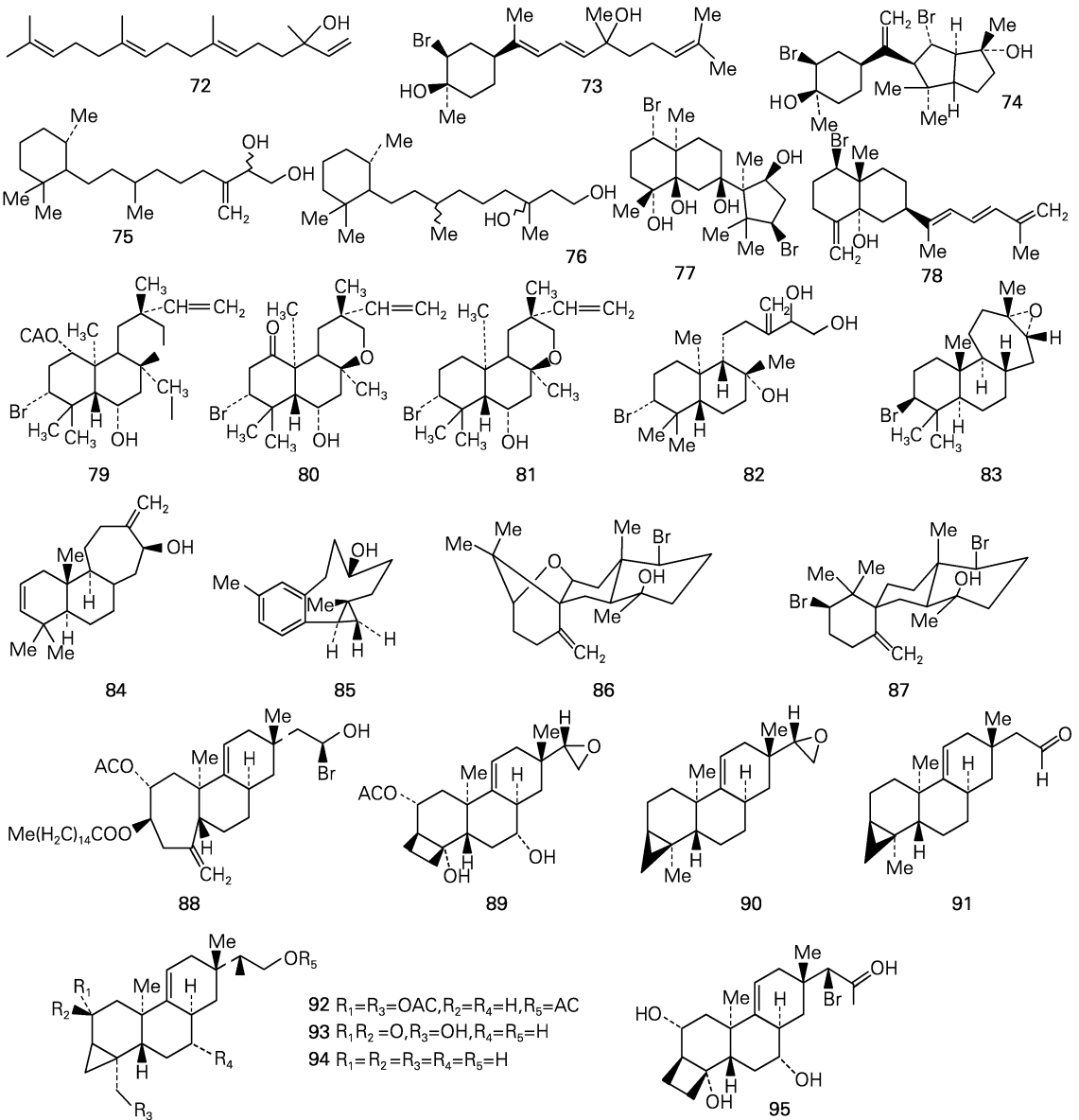


图4 化合物 72~ 95 的结构式

#### 4 C<sub>15</sub>聚乙酰类衍生物(C<sub>15</sub> acetogenins)

C<sub>15</sub>聚乙酰衍生物是凹顶藻属的一大类代谢产物,通常以链状或环氧(多数为八元环)形式存在,结构中多数有卤素取代,同时含有多个双键或炔烯共轭系统。近几年从凹顶藻中发现了很多 C<sub>15</sub>聚乙酰类衍生物,部分化合物具有十分特殊的结构,其中对 *L. obtusa* 的研究最为广泛,例如从土耳其海域的该种红藻中得到具有十二元环醚结构的 C<sub>15</sub>聚乙酰衍生物 108, 109,

110<sup>[64]</sup>, 111<sup>[65]</sup>, Oztunc 等也从中分离到了结构类似化合物 112, 113<sup>[66]</sup>, 114, 115<sup>[67]</sup>, 116<sup>[68]</sup>; 从爱琴海海域 *L. obtusa* 中分离出 4 个具有八元环氧环结构的 C<sub>15</sub> acetogenins 117, 118, 119, 120<sup>[69]</sup>, 研究表明有显著的杀虫性; Suzuki 等<sup>[70]</sup> 从爱尔兰海域 *L. obtusa* 中得到 G-7 上有酮基的卤代聚乙酰化合物 121; Norte 等<sup>[71]</sup> 得到三个双环醚结构的化合物 122, 123, 124; 另外不同 研究小组分别从 *L. obtusa* 得到了化合物 125<sup>[10]</sup>, 126, 127<sup>[72]</sup>, 128<sup>[73]</sup>。除了 *L. obtusa*, 其它凹顶藻中也发

现了不少  $C_{15}$  acetogenins, 从地中海海域的 *L. nipponica* 中得到八元环卤代化合物 **129**<sup>[74]</sup>, 从日本海域的同名藻种中得到化合物 **130**<sup>[75]</sup>; Suzuki 等从日本海域的凹顶藻得到了一系列聚乙酰类化合物 **131**<sup>[12]</sup>, **132**, **133**<sup>[76]</sup>, **134**, **135**<sup>[77]</sup>, 同时分离到一种 dactylyne 化合物 **136**<sup>[76]</sup>; 从日本冲绳海域的 *L. yonaguniensis* Masuda et Abe 中发现一种具有八元环醚结构的化合物 **137**<sup>[44]</sup>;

Guella 等从 *L. microcladia* 中发现了化合物 **138**<sup>[78]</sup>, **139**<sup>[79]</sup>; 从马来群岛的一种凹顶藻中分出具有较好抗海洋细菌活性的化合物 **140**, **141**<sup>[80]</sup>; 从智利东海岸 *L. claviformis* 中得到化合物 **142**<sup>[81]</sup>; Suzuki 等分别从越南海域 *L. pannosa* 和 *L. nipponica* 中得到 **143**<sup>[82]</sup>, **144**<sup>[83]</sup>; 从 *L. implicata* 得到 4 种多元环结构的  $C_{15}$  acetogenins 化合物 **145**, **146**, **147**, **148**<sup>[84]</sup>。

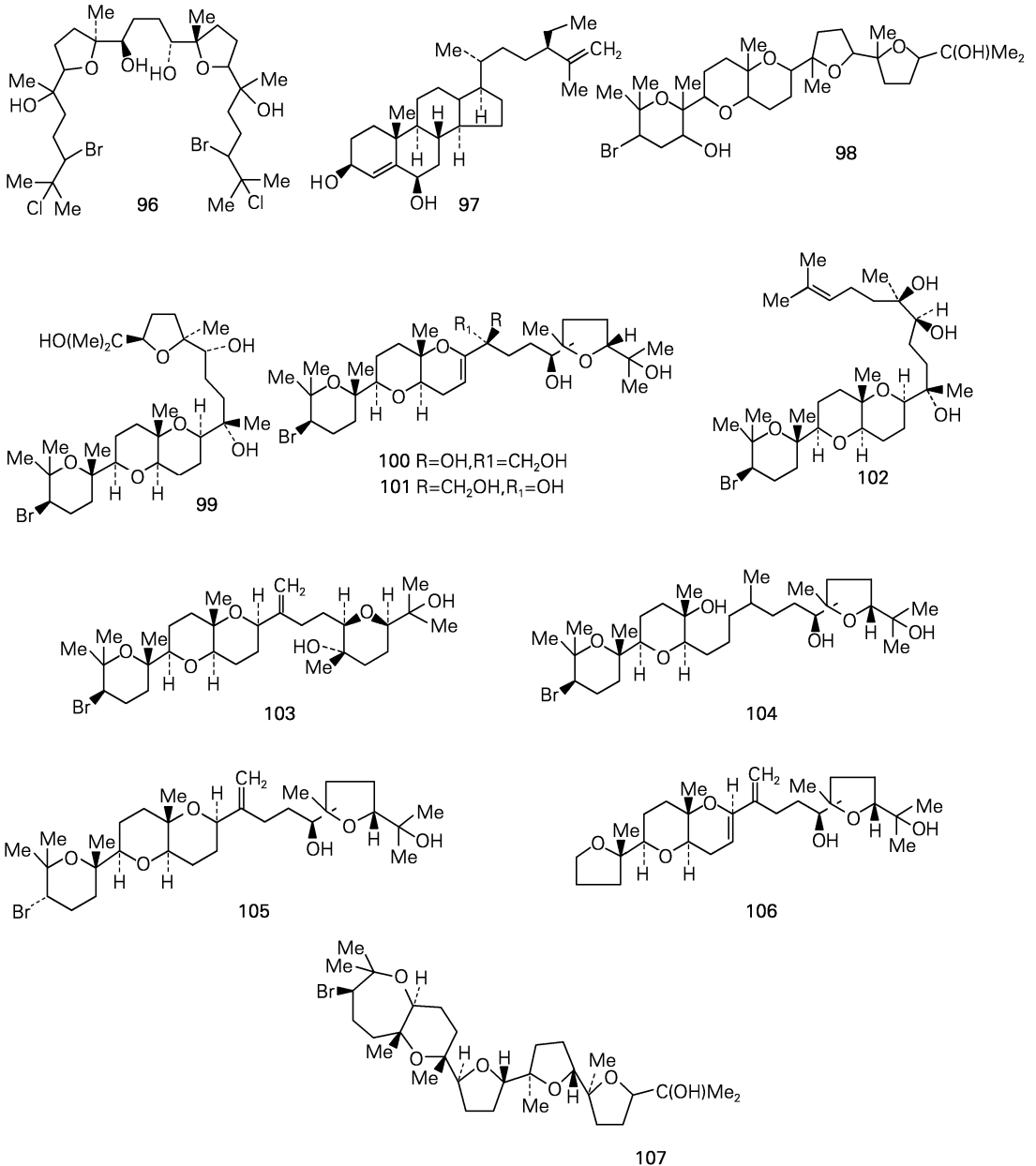


图5 化合物 96~ 107 的结构式

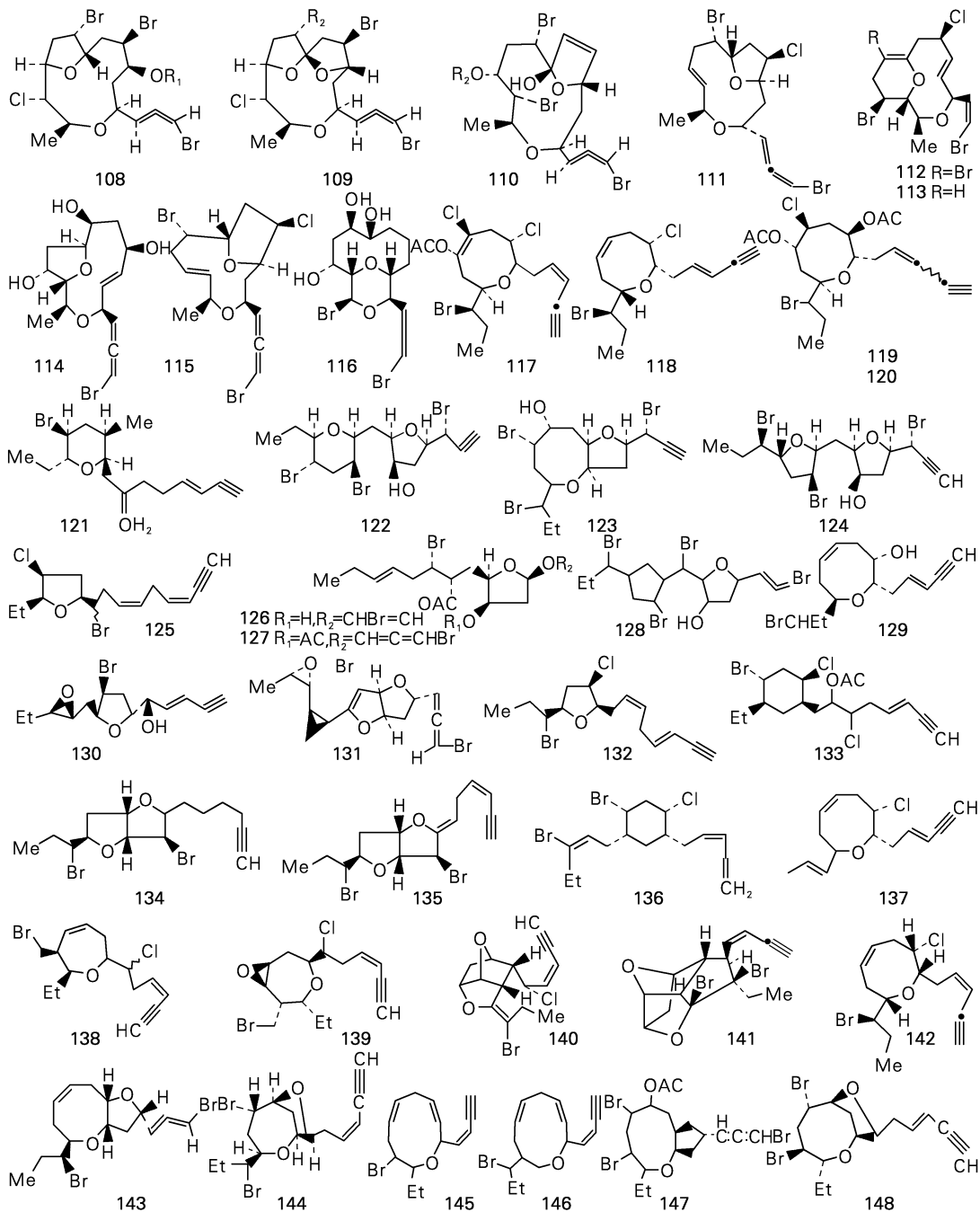


图 6 化合物 108~ 148 的结构式

## 5 其它

除了上述的几种结构类型外, 凹顶藻中还发现了其它一些较特殊的结构和新骨架, 从 *L. japonensis*

*Abeet Masud* 得到含两个溴代含氧环的化合物 **149**, **150**<sup>[85]</sup>; 从 *L. bronniartii* 中分离得到一种新的含硫卤化物 **151**<sup>[86]</sup>; 另外苏镜娉等<sup>[87]</sup> 从中国西沙群岛 *L. majuscula* 得到一种极罕见的碘代化合物 **152**。

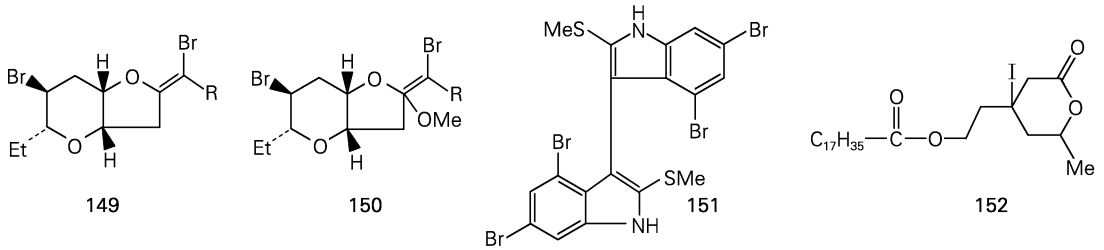


图7 化合物 149~ 152 的结构式

## 6 结语

近年来的化学和药理研究表明, 凹顶藻含有结构类型丰富的次生代谢产物, 并多具有独特的生物活性, 尤其是其中的萜类化合物更是引人关注。由于海洋天然产物在抗癌、抗病毒、抗炎及抗真菌等方面已显示巨大的潜力, 随着研究的深入和发展, 以海藻代谢产物定会在医药及相关领域起重大作用。

### 参考文献:

- [1] Rudi A, Kashman Y. Chelodane barenokoxide and zaatirir three new diterpenoids from the marine sponge *Chelonaplysia erecta* [J]. **J Nat Prod**, 1992, 55(1): 408-414.
- [2] Ayyad S N, Jakupovic J, Abdel-Mogib M. A sesquiterpene ether from *Laurencia obtusa* [J]. **Phytochemistry**, 1994, 36(4): 1077-1078.
- [3] Erickson K L, Beutler J A, Gray G N, et al. Majorpolene A, A cytotoxic peroxide and related sesquiterpenes from the red alga *Laurencia majuscula* [J]. **J Nat Prod**, 1995, 58(12): 1848-1860.
- [4] De N R, Wright A D, Koenig G M, et al. Five new sesquiterpenes from the red alga *Laurencia flexilis* [J]. **J Nat Prod**, 1993, 56(6): 877-883.
- [5] Huang Y Q, Hu S Z, Zhong Y L, et al. Structure of palisadin B, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>Br<sub>2</sub>O [J]. **Jieyou Huaxue**, 1994, 13(1): 48-51.
- [6] Norte M, Fernandez J J, Padilla A. Bisabolane halogenated sesquiterpenes from *Laurencia* [J]. **Phytochemistry**, 1992, 31(1): 326-327.
- [7] Koenig G M, Wright A D. New C<sub>15</sub> acetogenins and sesquiterpenes from the red alga *Laurencia* sp. cf. *L. gracilis* [J]. **J Nat Prod**, 1994, 57(4): 477-485.
- [8] Vazquez J T, Chang M, Nakanishi K, et al. Puertitols novel sesquiterpenes from *Laurencia obtusa*. Structure elucidation and absolute configuration and conformation based on circular dichroism [J]. **J Nat Prod**, 1988, 51(6): 1261-1264.
- [9] Norte M, Gonzalez R, Padilla A, et al. New halogenated sesquiterpenes from the red alga *Laurencia caespitosa* [J]. **Can J Chem**, 1991, 69(3): 518-520.
- [10] Ayyad Saif E N, Dawidar Abdel A M, Dias H W, et al. Three halogenated metabolites from *Laurencia obtusa* [J]. **Phytochemistry**, 1990, 29(10): 193-196.
- [11] Takeda S, Iimura Y, Tanaka K, et al. A new naturally occurring racemic compound from the marine red alga *Laurencia obtusa* (Hudson) (Lamouroux) [J]. **Chem Lett**, 1990, 1: 155-156.
- [12] Masuda M, Kawaguchi S, Abe T, et al. Additional analysis of chemical diversity of the red algal genus *Laurencia* (Rhodomeleaceae) from Japan [J]. **Phycological Research**, 2002, 50(2): 135-144.
- [13] Kimura J, Kamada N, Tsujimoto Y. Fourteen chamigrane derivatives from a red alga, *Laurencia nidifica* [J]. **Bull Chem Soc Jpn**, 1999, 72(2): 289-292.
- [14] Xu X H, Lu J H, Yan G M, et al. Studies on the chemical constituent of the alga *Laurencia majuscula* [J]. **Tianran Chanwu Yanjiu Yu Kaifa**, 2001, 13(5): 5-8.
- [15] Masuda M, Itoh T, Matsuo Y, et al. Sesquiterpenoids of *Laurencia majuscula* (Ceramiaceae, Rhodophyta) from the Ryukyu Islands [J]. **Japan Phycol Res**, 1997, 45(2): 59-64.
- [16] Koenig G M, Wright A D. New C<sub>15</sub> acetogenins and sesquiterpenes from the red alga *Laurencia* sp. cf. *L. gracilis* [J]. **J Nat Prod**, 1994, 57(4): 477-485.
- [17] Ahmad V U, Ali M S. Pinnatifinone, a new halogenated chamigrane from the red alga *Laurencia pinnatifida* [J]. **Sci Pharm**, 1991, 59(3): 243-246.
- [18] Ahmad V U, Ali M S. Terpenoids from marine red alga *Laurencia pinnatifida* [J]. **Phytochemistry**, 1991, 30(12): 4172-4174.
- [19] Brito I, Cueto M, Diaz M, et al. Oxachamigranes, new halogenated sesquiterpenes from *Laurencia obtusa* [J]. **J Nat Prod**, 2002, 65(6): 946-948.
- [20] Kennedy D J, Selby I A, Thomson R H. Chamigrane



- metabolites from *Laurencia obtusa* and *L. scoparia*[J]. **Phytochemistry**, 1988, **27**(6): 1 761-1 766.
- [21] Martin J D, Caballero P, Fernandez J J, *et al.* Metabolites from *Laurencia obtusa*[J]. **Phytochemistry**, 1989, **28**(12): 3 365-3 367.
- [22] Elsworth J F, Thomson R H. A new chamigrane from *Laurencia glomerata*[J]. **J Nat Prod**, 1989, **52**(4): 893-895.
- [23] Brennan M R, Erickson K L, Minott D A, *et al.* Chamigrane metabolites from a Jamaican variety of *Laurencia obtusa*[J]. **Phytochemistry**, 1987, **26**(4): 1 053-1 057.
- [24] Coll J C, Wright A D. Tropical marine algae: New sesquiterpenes from *Laurencia majuscula* (Rhodophyta, Rhodophyceae, Ceramiales, Rhodomeleaceae)[J]. **Aust J Chem**, 1989, **42**(9): 1 591-1 603.
- [25] Xu X H, Yao G M, Lu J H, *et al.* Two brominated sesquiterpene from alga *Laurencia majuscula* [J]. **Chemical Research in Chinese Universities**, 2002, **18**(2): 226-227.
- [26] Ahmad V U, Ali M S, Bano S. Marine natural products. Part 12. Laurol, a new metabolite from the red alga *Laurencia pinatifida*[J]. **Sci Pharm**, 1990, **58**(3): 299-301.
- [27] Caccamese S, Amico V, Neri P. Two new rearranged sesquiterpenoids from the red alga *Laurencia obtusa* [J]. **J Nat Prod**, 1990, **53**(5): 1 287-1 296.
- [28] Amico V, Caccamese S, Neri P, *et al.* Brasilane type sesquiterpenoids from the Mediterranean red alga *Laurencia obtusa*[J]. **Phytochemistry**, 1991, **30**(6): 1 921-1 927.
- [29] Iliopoulou D, Vagias C, Galanakis D, *et al.* Rousis, Brasilane type sesquiterpenoids from *Laurencia obtusa*[J]. **Vassilios Organic Letters**, 2002, **4**(19): 3 263-3 266.
- [30] De N R, Coll J C, Bowden B F. Tropical marine algae. IX. A new sesquiterpenoid metabolite from the red alga *Laurencia marianensis* [J]. **Aust J Chem**, 1993, **46**(6): 933-937.
- [31] Wright A D, Koenig G M, Sticher O. New sesquiterpenes and C15 acetogenins from the marine red alga *Laurencia implicata*[J]. **J Nat Prod**, 1991, **54**(4): 1 025-1 033.
- [32] Wright A D, Godik E, Koenig G M. Three new sesquiterpenes from the red alga *Laurencia perforata* [J]. **J Nat Prod**, 2003, **66**(3): 435-437.
- [33] Fukuzawa A, Aye M, Takaya Y, *et al.* A sesquiterpene alcohol from the red alga *Laurencia nipponica* [J]. **Phytochemistry**, 1990, **29**(7): 2 337-2 339.
- [34] Roviroso J, Soto H, Cueto M, *et al.* Sesquiterpenes from *Laurencia claviformis* [J]. **Phytochemistry**, 1999, **50**(5): 745-748.
- [35] Xu X H, Zeng L M, Su J Y. Tricyclic sesquiterpene from *Laurencia majuscula*[J]. **Chem Res Chin Univ**, 1997, **13**(2): 176-178.
- [36] Coll J C, Skelton B W, White A H, *et al.* Tropical marine algae. V. The structure determination of two novel sesquiterpenes from the red alga *Laurencia tenera* (Rhodophyceae, Ceramiales, Rhodomeleaceae) [J]. **Aust J Chem**, 1989, **42**(10): 1 695-1 703.
- [37] Norte M, Fernandez J J, Souto M L. Viridianol, a rearranged sesquiterpene with a novel carbon skeleton from *Laurencia viridis* [J]. **Tetrahedron Lett**, 1994, **35**(26): 4 607-4 610.
- [38] Caccamese S, Amico V, Neri P, *et al.* The structure of laurol, a new rearranged sesquiterpenoid from the Mediterranean red alga *Laurencia obtusa* [J]. **Tetrahedron**, 1991, **47**(48): 10 101-10 108.
- [39] Guella G, Skropeta D, Mancini I. The first 6, 8 cyclohexane sesquiterpene from a marine organism: the red seaweed *Laurencia microcladia* from the Baia di Calenzana, Elba Island [J]. **Chemical Sciences**, 2002, **57**(10): 1 147-1 151.
- [40] Guella G, Skropeta D, Breuils S, *et al.* Calenzanol, the first member of a new class of sesquiterpene with a novel skeleton, isolated from the red seaweed *Laurencia microcladia* from the Bay of Calenzana, Elba Island [J]. **Tetrahedron Lett**, 2001, **42**(4): 723-725.
- [41] Guella G, Mancini I, Oztunc A, *et al.* Conformational bias in macrocyclic ethers and observation of high solvolytic reactivity at a masked furfuryl (= 2-furyl methyl) G atom [J]. **Helv Chim Acta**, 2000, **83**(2): 336-348.
- [42] Guella G, Pietra F. A new skeleton diterpenoid, new prenylbisabolanes, and their putative biogenetic precursor, from the red seaweed *Laurencia microcladia* from Il Roggiolo: assigning the absolute configuration when two chiral halves are connected by single bonds [J]. **Helvetica Chimica Acta**, 2000, **83**(11): 2 946-2 952.
- [43] Norte M, Souto M L, Fernandez J. Viridiols, two new diterpenes from *Laurencia viridis* [J]. **J Nat Prod Lett**, 1996, **8**(4): 263-269.
- [44] Takahashi Y, Daitoh M, Suzuki M, *et al.* Halogenated metabolites from the new Okinawan red alga *Laurencia yonaguniensis*[J]. **J Nat Prod**, 2002, **65**(3): 395-398.

- [45] Takahashi Y, Suzuki M, Abe T, *et al.* Anhydroaplysiadiol from *Laurencia japonensis* [J]. **Phytochemistry**, 1998, **48**(6): 987-990.
- [46] Suzuki M, Nakano S, Takahashi Y, *et al.* Brominated labdane type diterpenoids from an Okinawan *Laurencia* sp. [J]. **J Nat Prod**, 2002, **65**(6): 801-804.
- [47] Briand A, Kornprobst J M, *et al.* Toupet, Loic. (-)-Paniculato, a new ent labdane bromoditerpene from *Laurencia paniculata* [J]. **Tetrahedron Lett**, 1997, **38**(19): 3399-3400.
- [48] Suzuki M, Kurosawa E, Kurata K. Constituents of marine plants. Part 71. Venustanol, a brominated labdane diterpene from the red alga *Laurencia venusta* [J]. **Phytochemistry**, 1988, **27**(4): 1209-1210.
- [49] Kuniyoshi M, Marma M S, Higa T, *et al.* 3-Bromobarekoxide, an unusual diterpene from *Laurencia luzonensis* [J]. **Chem Commun (Cambridge)**, 2000, 13: 1155-1156.
- [50] Su J Y, Zhong Y L, Zeng L M, *et al.* Terpenoids from *Laurencia karlae* [J]. **Phytochemistry**, 1995, **40**(1): 195-197.
- [51] Zeng L M, Zhong Y L, Su J Y, *et al.* A novel secondary metabolite of Chinese red alga *Laurencia karlae* [J]. **Chin J Chem**, 1996, **14**(4): 370-372.
- [52] Brennan M R, Kim I K, Erickson K L. Ahukuenes, new diterpenoids from the marine alga *Laurencia majuscula* [J]. **J Nat Prod**, 1993, **56**(1): 76-84.
- [53] Takeda S, Matsumoto T, Komiyama K, *et al.* Constituents of marine plants. Part 76. A new cytotoxic diterpene from the marine red alga *Laurencia obtusa* (Hudson) Lamouroux [J]. **Chem Lett**, 1990, 2: 277-280.
- [54] Kurata K, Taniguchi K, Agatsumas Y, *et al.* Diterpenoid feeding-deterrents from *Laurencia saitoi* [J]. **Phytochemistry**, 1997, **47**(3): 363-369.
- [55] Takeda S, Kurosawa E, Komiyama K, *et al.* The structures of cytotoxic diterpenes containing bromine from the marine red alga *Laurencia obtusa* (Hudson) Lamouroux [J]. **Bull Chem Soc Jpn**, 1990, **63**(11): 3066-3072.
- [56] Suzuki M, Matsuo Y, Takeda S, *et al.* Constituents of Marine Plants. Part 80. Intricatetraol, a halogenated triterpene alcohol from the red alga *Laurencia intricata* [J]. **Phytochemistry**, 1993, **33**(3): 651-656.
- [57] Suzuki M, Matsuo Y, Takahashi Y, *et al.* Callicladiol, a novel cytotoxic bromotriterpene polyether from a Vietnamese species of the red algal genus *Laurencia* [J]. **Chem Lett**, 1995, 11: 1045-1046.
- [58] Sakemi S, Higa T, Jefford C W, *et al.* Venustatriol: a new antiviral triterpene tetracyclic ether from *Laurencia venusta* [J]. **Tetrahedron Lett**, 1986, **27**(36): 4287-4290.
- [59] Norte M, Fernandez J J, Souto M L, *et al.* Thyrsenols A and B, two unusual polyether squalene derivatives [J]. **Tetrahedron**, 1997, **53**(9): 3173-3178.
- [60] Suzuki T, Takeda S, Suzuki M, *et al.* Constituents of marine plants. Part 67. Cytotoxic squalene derived polyethers from the marine red alga *Laurencia obtusa* (Hudson) Lamouroux [J]. **Chem Lett**, 1987, 2: 361-364.
- [61] Norte M, Fernandez J J, Souto M L, *et al.* Two new antitumoral polyether squalene derivatives [J]. **Tetrahedron Lett**, 1996, **37**(15): 2671-2674.
- [62] Souto M L, Manriquez C P, Norte M, *et al.* Novel marine polyethers [J]. **Tetrahedron**, 2002, **58**(40): 8119-8125.
- [63] Matsuo Y, Suzuki M, Masuda M. Enshuol, a novel squalene derived pentacyclic triterpene alcohol from a new species of the red algal genus *Laurencia* [J]. **Chem Lett**, 1995, 11: 1043-1044.
- [64] Guella G, Mancini I, Oztunc A, *et al.* Conformational bias in macrocyclic ethers and observation of high solvolytic reactivity at a masked furfuryl (= 2-furylmethyl) G atom [J]. **Verlag Helvetica Chimica Acta**, 2000, **83**(2): 336-348.
- [65] Guella G, Chiasera G, Mancini I, *et al.* Twelve membered  $\sigma$  bridged cyclic ethers of red seaweeds in the genus *Laurencia* exist in solution as slowly interconverting conformers [J]. **Chem-Eur J**, 1997, **3**(8): 1223-1231.
- [66] Oztunc A, Imre S, Wagner H, *et al.* A new haloether from *Laurencia* possessing a lauroxacyclocododecane ring [J]. **Tetrahedron**, 1991, **47**(12-13): 2273-2276.
- [67] Oztunc A, Imre S, Lotter H, *et al.* Two C15 bromoallenes from the red alga *Laurencia obtuse* [J]. **Phytochemistry**, 1991, **30**(1): 255-257.
- [68] Oztunc A, Imre S, Wagner H, *et al.* A new and highly oxygenated bromoallene from a marine source [J]. **Tetrahedron Lett**, 1991, **32**(34): 4377-4380.
- [69] Iliopoulou D, Vagias C, Harvala C, *et al.* C15 acetogenins from the red alga *Laurencia obtuse* [J]. **Phytochemistry**, 2002, **59**(1): 111-116.
- [70] Suzuki M, Makahashi Y, Atsuo Y, *et al.* Scanlononyne, a novel halogenated C15 acetogenin from the red alga *Laurencia obtusa* in Irish waters [J]. **Tetrahedron**, 1997, **53**(12): 4271-4278.
- [71] Norte M, Fernandez J J, Ruano J Z. Three new bromoethers from the red alga *Laurencia obtuse* [J]. **Tetrahedron**, 1989, **45**(18): 5987-5994.

- [ 72] Norte M, Fernandez J J, Ruano J Z, *et al.* Graciosin and graciosallene, two bromoethers from *Laurencia obtusa* [ J]. **Phytochemistry**, 1988, **27** ( 11): 3 537-3 539.
- [ 73] Imre S, Aydogmus Z, Guener H, *et al.* Polybrominated nor-terpenoid C15 compounds from *Laurencia paniculata* and *Laurencia obtuse* [ J]. **Z Naturforsch, C: Biosci**, 1995, **50** ( 11/ 12): 743-747.
- [ 74] Fukuzawa A, Takasugi Y, Murai A. Prelaureatin, a new biogenetic key intermediate isolated from *Laurencia nipponica* [ J]. **Tetrahedron Lett**, 1991, **32** ( 40): 5 597-5 598.
- [ 75] Fukuzawa A, Aye M, Takaya Y, *et al.* Laureoxolane, a new bromo ether from *Laurencia nipponica* [ J]. **Tetrahedron Lett**, 1989, **30** ( 28): 3 665-3 668.
- [ 76] Suzuki M, Nakano S, Takahashi Y, *et al.* Antibacterial halogenated metabolites from the Malaysian *Laurencia species* [ J]. **Phytochemistry**, 1999, **51** ( 5): 657-662.
- [ 77] Suzuki M, Matsuo Y, Masuda M. Structures of laurenyne A and- B, novel halogenated acetogenins from a species of the red algal *Laurencia* [ J]. **Tetrahedron**, 1993, **49** ( 10): 2 033-2 042.
- [ 78] Guella G, Mancini I, Chiasera G, *et al.* Rogiolenyne D, the likely immediate precursor of rogiolenyne A and B, branched C15 acetogenins isolated from the red seaweed *Laurencia microcladia* of Il Rogiolo. Conformation and absolute configuration in the whole series [ J]. **Helv Chim Acta**, 1992, **75** ( 1): 303-309.
- [ 79] Guella G, Pietra F. Rogiolenyne A, B, and C: the first branched marine C15 acetogenins. Isolation from the red seaweed *Laurencia microcladia* or the sponge *Spongia zimocca* of Il Rogiolo [ J]. **Helv Chim Acta**, 1991, **74** ( 1): 47-54.
- [ 80] Vairappan C S, Daitoh M, Suzuki M, *et al.* Anti-bacterial halogenate metabolites from the Malaysian *Laurencia Species* [ J]. **Phytochemistry**, 2001, **58** ( 2): 291-297.
- [ 81] Sarr Martin A, Darias J, Soto H, *et al.* A new C15 acetogenin from the marine alga *Laurencia claviformis* [ J]. **Nat Prod Lett**, 1997, **10** ( 4): 303-311.
- [ 82] Suzuki M, Takahashi Y, Matsuo Y, *et al.* Parrnosallene, a brominated C15 nonterpenoid from *Laurencia pannosa* [ J]. **Phytochemistry**, 1996, **41** ( 4): 1 101-1 103.
- [ 83] Suzuki M, Mizuno Y, Matsuo Y, *et al.* Neoisoprelaurefucin, a halogenated C15 nonterpenoid compound from *Laurencia nipponica* [ J]. **Phytochemistry**, 1996, **43** ( 1): 121-124.
- [ 84] Coll J C, Wright A D. Tropical marine algae. IV. Novel metabolites from the red alga *Laurencia implicata* ( Rhodophyta, Rhodophyceae, Ceramiales, Rhodomelaceae) [ J]. **Aust J Chem**, 1989, **42** ( 10): 1 685-1 693.
- [ 85] Takahashi Y, Suzuki M, Abe T, *et al.* Japonenyne, halogenated C15 acetogenins from *Laurencia japonensis* [ J]. **Phytochemistry**, 1999, **50** ( 5): 799-803.
- [ 86] Tanaka J, Higa T, Bernardinelli G, *et al.* Sulfur containing polybromindoles from the red alga *Laurencia brongniartii* [ J]. **Tetrahedron**, 1989, **45** ( 23): 7 301-7 310.
- [ 87] Su J Y, Xu X H, Zeng L M, *et al.* New iodolactone from *Laurencia majuscula*. **Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao** [ J], 1997, **18** ( 8): 1 333-1 334.

( 本文编辑:张培新)