

OS FLOROTANINOS E FENÓIS DE ALGAS PARDAS (PHAEOPHYCEAE)

PHLOROTANNINS AND PHENOLS OF BROWN ALGAE (PHAEOPHYCEAE)

RENATO CRESPO PEREIRA*

YOCIE YONESHIGUE-VALENTIN**

VALERIA LANEUVILLE TEIXEIRA*

ALPHONSE KELECOM*

RESUMO

O floroglucinol e seus derivados, assim como outras substâncias fenólicas são abundantes em algas pardas. Apresentando estruturas bastante diversificadas, ampla atividade biológica e grande concentração em diferentes espécies, demonstram relevantes papéis fisiológicos e ecológicos no meio marinho, contribuindo para a maior sobrevivência das algas pardas em vias gerais.

Atualmente são conhecidos 105 metabólitos pertencentes a diferentes classes e presentes em 49 espécies de algas pardas, compreendendo o floroglucinol, 4 fucóis, 8 floretóis, 30 fuco-floretóis, 17 fu-halóis, 14 ecóis, 4 alquil-fenóis, 13 acil-fenóis, 2 halo-floroglucinol, 3 halo-floretóis, 2 halo-ecóis, 3 alcoóis benzílicos, 2 prenil-toluóis e 2 derivados sulfatados. Estes metabólitos foram classificados através de vias biossintéticas originadas no precursor floroglucinol.

A ampla distribuição desses derivados fenólicos nas algas pardas sugere a sua utilização como prováveis marcadores taxonômicos e filogenéticos da classe Phaeophyceae, podendo fornecer importantes contribuições para a elucidação dos limites de separação das algas deste grupo.

PALAVRAS CHAVE: Florotaninos, fenóis, alga parda, Phaeophyceae.

* Departamento de Biologia Geral, Universidade Federal Fluminense, C. P. 100.183, CEP 24000, Niterói (RJ).

** Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira, C.P. 28910, Arraial do Cabo (RJ).

Entidade Financiadora: CNPq

ABSTRACT

Phlorotannins and their derivatives, as well as other phenolic substances are abundant in brown algae. These substances present highly diversified structures and broad biological activity spectrum. Their high concentration in a number of species demonstrates relevant physiological and ecological roles in marine environments. This fact contributes to the important survival of brown algae in these environments.

Presently, 105 such metabolites are known from 49 species belonging to different classes of brown algae. These compounds are: 1 phloroglucinol, 4 fucols, 8 phlorethols, 30 fucophlorethols, 17 fucalols, 14 ecols, 4 alkyl-phenols, 13 acyl-phenols, 2 halo-phloroglucinols, 3 halo-phlorethols, 2 halo-ecols, 3 benzyl-alcohols, 2 prenyl-toluols and 2 sulphated derivatives. These metabolites were arranged according to their biogenetic pathways originated from the phoroglucinol precursor.

The large distribution of these phenolic compounds in brown algae suggests their use as possible markers for taxonomic and phylogenetic studies. They can also furnish important support to clarify the taxonomic limits of these algae.

KEY WORDS: Phlorotannins, phenols, brown algae, Phaeophyceae.

INTRODUÇÃO

A ocorrência de floroglucinol (1), assim como seus derivados em algas pardas (Phaeophyceae) tem sido sugerida desde o final do século passado, como conteúdo de organelas denominadas fisóides (CRATO, 1892). Embora contendo primariamente floroglucinol e seus oligômeros, essas estruturas também podem possuir outras substâncias fenólicas e terpenóidicas (RAGAN, 1976).

A partir da década passada (GLOMBITZA et alii., 1973) começaram a surgir trabalhos sobre o isolamento e a caracterização dessas substâncias, as quais mostram-se bastante diversificadas em estrutura. Muitas dessas exibem propriedades de taninos, como complexantes de proteínas, e são denominadas genericamente de florotaninos (GLOMBITZA, 1977).

A exemplo de vários outros produtos naturais das algas marinhas

bentônicas (TARGETT e McCONNELL, 1982), os florotaninos das algas pardas tem se mostrado biologicamente ativos e envolvidos na mediação de relações inter-específicas. A grande concentração encontrada em diferentes espécies, variando de 1 a 10% do peso seco (RAGAN e GLOMBITZA, 1986), conduzem a uma avaliação positiva e crescente sobre o seu papel fisiológico e ecológico no meio marinho.

Recentemente, a atuação desses metabólitos tem se mostrado efetiva frente a herbivoria e mares temperados (e.g. STEINBERG, 1985, 1988) e, em menor proporção, em áreas tropicais (LEWIS, 1985).

Além do aspecto defensivo atribuído a tais substâncias, essas também tem sido correlacionadas com diversas outras funções que caracterizam uma ampla atividade biológica (RAGAN e GLOMBITZA, 1986).

Devido ao efeito inibidor de crescimento ou mesmo letal que apresentam frente a várias outras algas (McLACHLAN e CRAIGIE, 1964, 1966, FLETCHER, 1975) e animais planctônicos (CONOVER e SIEBURTH, 1966), a exudação de florotaninos em determinadas condições, como poças de maré, por exemplo, pode funcionar como agente alelopático (STEINBERG, 1985). Além disso, existem informações de que, após a fecundação, os gametas restantes são imobilizados, possivelmente, pela liberação de um agente inativante de natureza fenólica (LEE, 1980).

O fenômeno de exudação parece ser mediado pelas variações e temperatura (ZAVODNIK, 1981), o que pode corresponder a uma maior liberação dos fenóis após a exposição das algas durante as oscilações de marés. Tal processo pode contribuir para a formação de concentrações dos proteicos (material húmico) que poderão ser incorporados à cadeia alimentar (SIEBURTH e JENSEN, 1968, 1969), quelar íons divalentes (RAGAN et. al. 1979, 1980), ou apresentar outros significados ecológicos até então desconhecidos.

Como observado para várias outras substâncias (PAUL e FENICAL, 1986), o amplo espectro de atividades envolvidas e a grande variabilidade estrutural, sugerem que os florotaninos também podem ser uma adaptação contra inúmeros fatores detrimenais, contribuindo para a maior sobrevivência das algas pardas em vias gerais.

O presente trabalho apresenta uma revisão sobre a presença, distribuição e natureza química dos florotaninos e fenóis de algas pardas.

CONSIDERAÇÕES SOBRE A BIOGÊNESE

Atualmente são conhecidos 105 metabólitos pertencentes a diferentes classes e presentes em 49 espécies de algas pardas, compreendendo o floroglucinol (1), 4 fucóis, 8 floretóis, 30 fuco-floretóis, 17 fu-halóis, 14 ecóis, 4 alquil-fenóis, 13 acil-fenóis, 2 halo-floroglucinóis, 3 halo-floretóis, 2 halo-ecóis, 3 halo-hidroquinonas, 2 prenil-toluóis e 2 derivados sulfatados. Estes metabólitos podem ser classificados através de vias biossintéticas originadas no precursor floroglucinol (1), como mostra o Esquema 1.

Os fucóis (2-5), são caracterizados por apresentarem acoplamentos oxidativos de fenóis do tipo C-C, sendo, portanto, oligômeros do tipo bi-fenila. O prefixo utilizado indica o número de unidades de floroglucinol envolvidas: difucol (2), trifucol (3) e nos isômeros tetrafucóis A (4) e B (5).

Os acoplamentos oxidativos do tipo C-O-C (éter) entre unidades de floroglucinol caracterizam os floretóis (6-13), representados pelo elemento básico di-floretol (6). As demais estruturas conhecidas, isômeros com 3 e 4 anéis, refletem a possibilidade maior de acoplamento entre as unidades fenólicas, através do grande número de hidroxilas presentes. As letras após os nomes dos tri-floretóis revelam a localização do terceiro anel em relação à ligação éter do difloretol de base, sendo em para, orto ou meta nos tri-floretóis A, B ou C, respectivamente.

Os fuco-floretóis (14-44), como sugere o nome, é uma forma mista de fucol e floretol, possuindo uma unidade di-fucol ligada a um ou mais anéis de floroglucinol, com várias formas de acoplamento. O difucol, através do acoplamento C-O-C com o floroglucinol, pode originar os fuco-floretóis A, B ou C. O di-fucol mais o floretol, por acoplamentos dos tipos C-C ou C-O-C, podem levar à formação dos difuco-floretóis ou fuco-floretóis, respectivamente. Por último, os fuco-di-floretóis acoplando-se de modo C-O-C com os fucóis, podem formar os bis-fuco-floretóis ou simplesmente por acoplamentos sucessivos, produzir os fuco-tri-, tetra- ou penta-floretóis. As letras após os nomes indicam apenas uma ordem cronológica de descoberta das substâncias (e.g. fuco-floretol A, 14).

Os fu-halóis (45-61) são similares aos floretóis, porém, derivam de acoplamentos do tipo C-O-C entre unidades de p-hidroxi-floroglucinol e apresentam hidroxilas adicionais em cada unidade de floroglucinol. Os anéis adicionais acoplados

fuhalol (45) sempre são orientados nas posições para e orto.

Os ecóis (62-75) são florotaninos constituídos por uma estrutura básica de di-benzo-(1, 4)-dioxina, derivados de unidades de fu-halol com floroglucinol ou p-hidroxi-floroglucinol, variando no número de anéis de floroglucinol ou de seu derivado p-hidroxilado e no número de anéis de dioxinas ou de furanos formados. Para cada unidade de fu-halol e de p-hidroxi, formam-se os hidroxi-ecóis (64), reconhecidos pela presença de uma função dioxina. Originados a partir de uma unidade de fu-halol e uma de floroglucinol, o ecol (62) e o dioxino-hidro-ecol (75), diferem pela presença, respectivamente, de 1 e 2 dioxinas na molécula. Os dioxino-hidro-ecóis também podem ser entendidos a partir de acoplamentos oxidativos do tipo C-O-C de 3 unidades de floroglucinol.

A partir de 1 ecol e de 1 p-hidroxi ou floroglucinol formam-se, respectivamente, os floro-ecóis e os fuco-furo-ecóis. Os fuco-furo-ecóis diferem pela presença de um anel furano, decorrente da condensação entre as hidroxilas dos anéis unidas por acoplamento do tipo C-C. A introdução de uma outra unidade de floroglucinol leva à formação dos floro-fuco-furo-ecóis (68).

Por último, os bi- e di-ecóis são formados a partir dos acoplamentos dos tipos C-C e C-O-C, respectivamente, de 2 unidades de ecol. Ambos caracterizam-se pela presença de 2 anéis de dioxina (69-75).

Apresentado pouca variedade estrutural, os alquil-fenóis (76-79) e os acil-fenóis (80-91), não são metabólitos de floroglucinol. Estes são formados por condensação a partir de um precursor policetídeo derivado de ácidos graxos (GREGSON et. alii., 1977), como mostra o Esquema 2.

Alguns florotaninos, como observado em várias outras substâncias encontradas em algas marinhas (HAY e FENICAL, 1988), também apresentam halogênios incorporados à moléculas de floroglucinol (92-93), floretóis (94-96), ecóis (97-98) e alcóis benzílicos (99-101), com nomes precedidos do prefixo halo (e.g. halo-floretol), para diferenciá-los das respectivas classes que não apresentam halogênios. Os metabólitos 99-101 possivelmente originam-se a partir da tirosina, como mostra o Esquema 3, não sendo, portanto, derivados do floroglucinol.

O di-prenil-fenóis (102 e 103), pode ser formado por prenilações no floroglucinol acompanhadas por perdas de hidroxilas, alternativamente, a partir de tirosina, como demonstra o Esquema 4. Este é o

único exemplo conhecido de produto natural que apresenta um núcleo fenólico ligado a uma unidade isoprênica invertida.

Os derivados sulfatados (104-105) são formados a partir do p-hidroxifloroglucinol. Apresentam a posição para bloqueada pela presença do sulfato, impedindo, assim, a formação de polímeros.

Além dos derivados apresentados neste trabalho, as algas pardas exibem sesquiterpenos e diterpenos de origem biossintética mista (terpenos+derivados do floroglucinol), particularmente abundantes em Dictyotales e Fucales. Tais substâncias devem ser consideradas como terpenos, uma vez que as suas moléculas apresentam grande complexidade e variabilidade estrutural da porção terpenoídica.

DISTRIBUIÇÃO NAS DIVERSAS ESPÉCIES

A Tabela 1 apresenta as substâncias isoladas nas diferentes espécies estudadas até o final de 1988, assim como os seus locais de coleta.

O floroglucinol, precursor de várias das substâncias fenólicas das algas pardas, foi identificado em 23 espécies, pertencentes aos gêneros *Dictyota*, *Dictyopteris*, *Bifurcaria*, *Cystoseira*, *Cystophora*, *Fucus*, *Halidrys*, *Himanthalia*, *Sargassum*, *Chorda*, *Ecklonia*, *Eisenia*, *Laminaria*, *Saccorhiza* e *Cladostephus*.

Os fucóis, nome derivado de *Fucus*, com apenas 4 estruturas conhecidas, mostram ocorrência esporádica somente em 4 gêneros: *Bifurcaria*, *Fucus*, *Halidrys* e *Dictyota*, representantes das ordens Fucales e Dictyotales.

Os floretóis, nome originado de Eter de Floroglucinol, apresentam ocorrência em 11 gêneros, como *Bifurcaria*, *Chorda*, *Cystophora*, *Dictyota*, *Ecklonia*, *Eisenia*, *Halidrys*, *Himanthalia*, *Laminaria* e *Sargassum*, pertencentes à ordens diversas como Dictyotales, Laminariales e Fucales.

Os fuco-floretóis mostram-se típicos representantes das Fucales, tais como *Cystophora*, *Cystoseira*, *Fucus* e *Himanthalia* e com ocorrência esporádica em membros das Laminariales.

Os fu-halóis mostram um quadro bastante interessante, revelando-se característicos da ordem Fucales. O mesmo acontece com os iso-fuhalóis, somente encontrados em Laminariales.

Embora muito diversificados em estrutura, variando desde o mais simples ecol (65) aos mais complexos di-ecóis (74), os ecóis encon-

tram-se restritos as espécies de Laminariales, *Ecklonia kurome*, *E. mazima* e *Eisenia arborea*.

Os alquil-fenóis estão restritos à espécie *Cystophora torulosa*. Por se tratar de um gênero típico da Australásia (WOMERSLEY, 1987), a ocorrência de tais substâncias pode representar uma forma de "endemismo químico", refletindo o caráter peculiar da região, já demonstrado na organização das comunidades subtidais (WOMERSLEY, 1987).

Até o momento, os acil-fenóis foram encontrados em espécies de Dictyotales, principalmente do gênero *Zonaria* e nas Fucales do gênero *Cystophora*.

Quanto aos derivados halogenados, encontram-se restritos a poucas espécies bem taxonomicamente diferentes. A espécie *E. arborea* apresenta os halo-ecóis e halo-floroglucínóis, os halo-floretóis somente estão presentes em *Cystophora congesta*, assim como os halo-fu-halóis em *Laminaria ochroleuca* e os derivados halogenados de álcool benzílico em *Fucus vesiculosus*. Além dessas, um bromo-di-floretol foi proposto para *Cystophora congesta* (KOCH e GREGSON, 1984), assim como dois halo-floroecóis para *E. arborea* (GLOMBITZA e GERSTBERGER, 1985), porém, sem posições definidas para os halogênios. Em *L. ochroleuca* foi detectado um halo-di-floretol somente com espectro de massa (GLOMBITZA et. alii. 1977).

Os di-prenil-fenóis, somente encontrados em *Perithalia caudata*, ocorrendo no sul da Austrália, pode também corroborar a proposta de substâncias típicas de uma determinada região.

Os derivados sulfatados revelam uma ampla distribuição em diferentes espécies que não apresentam polímeros de alto peso molecular, confirmando o bloqueio à polimerização exercido pela presença dos sulfatos.

PERSPECTIVAS E CONCLUSÃO

A ampla distribuição dos derivados fenólicos em algas pardas sugere a utilização destes metabólitos como prováveis marcadores taxonômicos e filogenéticos da classe Phaeophyceae.

Trabalhos anteriores com representantes da Ordem Dictyotales (KELECOM e TEIXEIRA, 1986, TEIXEIRA e KELECOM, 1987, 1988) utilizando os terpenos como marcadores taxonômicos, tem fornecido importantes contribuições para a elucidação dos limites de separação das algas deste grupo. O uso de índices taxonômicos de avanço evolutivo de es

queleto e de oxidação, além do estudo de distribuição geográfica de substâncias fenólicas, pode fornecer subsídios para o esclarecimento da taxonomia e de filogenia das algas pardas.

BIBLIOGRAFIA

AMICO, V.; CURRENTI, R.; ORIENTE, G.; PIATTELLI, M. & TRINGALI, C. 1981. A phloroglucinol derivative from the brown alga *Zonaria tournefortii*, *Phytochemistry*, Oxford, 20(6):1451-1453.

_____; NICOLISI, G.; ORIENTE, G.; PIATTELLI, M. & TRINGALI, C. 1982. A novel acylphloroglucinol from the brown alga *Zonaria tournefortii*. *Phytochemistry*, Oxford, 21(3):739-741.

BLACKMAN, A.J.; DRAGAR, C. & WELLS, R.J. 1979. A new phenol from the brown alga *Perithalia caudata*. *Aust. J. Chem.*, Sydney, 32: 2783-2786.

_____ & ROGERS, G.I. 1988. Phloroglucinol derivatives from three Australian marine algae of the genus *Zonaria*. *J. Nat. Prod.*, Pittsburg, 51(1):158-160.

_____. 1988. A phenol from the brown alga *Perithalia caudata*. *Phytochemistry*, Oxford, 27(11):3686-3687.

CONOVER, J.T. & SIEBURTH, J.McN. 1966. Effect of tannin excreted from Phaeophyta on planktonic animal survival in tide pool. *Proc. Vth. Int. Seaw. Symp.*, Oxford, pp. 99-100.

CRAIGIE, J.S.; McINNES, G.; RAGAN, M.A. & WALTER, J.A. 1977. Chemical constituents of the physodes of brown algae. Characterization by ¹H and ¹³C magnetic resonance spectroscopy of oligomers of phloroglucinol from *Fucus vesiculosus* (L.). *Can. J. Chem.*, Ottawa, 55:1575-1582.

CRATO, 1892. Die physode, ein organ des zelleleibes. *Ber. Dtsch. Bot. Ges.*, Berlin, 10:295-302.

- FLETCHER, R.L. 1975. Heteroantagonism observed in mixed algal cultures. *Nature*, London, 253:534-535.
- FUKUYAMA, Y.; MIURA, I.; KINZYO, Z.; NAKAYAMA, Y.; TAKAHASHI, M. & KIDO, M. 1983. Anti-plasmin inhibitors, polyhydroxydibenzo-p-dioxins isolated from *Eckolona kurome* Okamura. Tennen Yuki Kagobutsu Toronkai Koen Yoshishu, 26:126-133.
- _____ ; MIURA, I.; KINZYO, Z.; MORI, H.; KIDO, M.; NAKAYAMA, Y.; TAKAHASHI, M. & OCHI, M. 1985. Eckols, novel phlorotannins with a dibenzo-p-dioxin skeleton possessing inhibitory effects on 2-macroglobulin from the brown alga *Ecklonia kyrome* Okamura, *Chem. Lett.*, Tokyo, 6:739-742.
- GERWICK, W. & FENICAL, W. 1982. Phenolic lipids from related marine algae of the order Dictyotales. *Phytochemistry*, Oxford, 21(3): 633-637.
- GLOMBITZA, K.W. 1977. Marine algae in pharmaceutical science. Hoppe, H.A.; Leving, T., Tanaka, Y. (Eds). Walter de Gruyter, Berlin. pp.303-342.
- _____ ; FORSTER, M. & ECKHARDT, G. 1978. Polyhydroxyphenyl ether aus der phaeophyceae *Sargassum muticum*, *Phytochemistry*, Oxford, 17:579-580.
- _____ ; FORSTER, M. & FARNHAM, W.F. 1982. Antibiotic from algae - Part 25. Polyhydroxyphenyl ethers from the brown alga *Sargassum muticum* (Yendo) Fensholt. Part II. *Bot. Mar.*, Berlin, 25:449-453.
- _____ ; GEISLER, C. & ECKHARDT, G. 1977. Phlorotanninvorstufen aus *Dictyota dichotoma*. *Phytochemistry*, Oxford, 16:2035-2036.
- _____ ; GEISLER, C. & ECKHARDT, G. 1980. Polyhydroxyphenyl ethers from Phaeophyceae *Halidrys siliquosa* (III). *Bot. Mar.*, Berlin. 23:735-740.

- GLOMBITZA, K.W. & GERSTBERGER, G. 1985. Phlorotannins with dibenzodioxin structural elements from the brown alga *Eisenia arborea*, *Phytochemistry*, Oxford, 24(3):543-551.
- _____ & GROSSE-DAMHUES, J. 1985. Antibiotics from algae XXXIII: Phlorotannins of the brown alga *Himanthalia elongata*. *Planta Med* Heidelberg, 42-46.
- _____ ; KOCH, M. & ECKHARDT, G. 1976. Polyhydroxyphenylather aus *Laminaria ochroleuca*, *Phytochemistry*, Oxford, 15:1082-1083.
- _____ ; KOCH, M. & ECKHARDT, G. 1977. Chlorierte phlorethole aus *Laminaria ochroleuca*. *Phytochemistry*, Oxford, 16:796-798.
- _____ ; RAUWALD, H.W. & ECKHARDT, G. 1975. Fucole, polyhydroxyoligophenyle aus *Fucus vesiculosus*. *Phytochemistry*, Oxford, 14:1403-1405.
- _____ ; RAUWALD, H.W. & ECKHARDT, G. 1977. Phlorotannine aus *Himanthalia elongata*. *Phytochemistry*, Oxford, 16:1614.
- _____ ; RAUWALD, H.W. & ECKHARDT, G. 1977. Fucophloretole, polyhydroxyoligophenylather aus *Fucus vesiculosus*. *Planta Med.*, Heidelberg, 32:33-45.
- _____ & ROSENER, H.U. 1974. Bifuhalol: Ein diphenylather aus *Bifurcaria bifurcata*, *Phytochemistry*, Oxford, 13:1245-1247.
- _____ ; ROSENER, H.U. & KOCH, M. 1976. Polyhydroxyoligophenule und phenylather aus *Bifurcaria bifurcata*. *Phytochemistry*, Oxford, 15:1279-1281.
- _____ ; ROSENER, H.U. & MULLER, D. 1975. Bifuhalol und diphlorethol aus *Cystoseira tamariscifolia*. *Phytochemistry*, Oxford, 14:1115-1116.
- _____ ; ROSENER, H.U.; VILTER, H. & RAUWALD, W. 1973. antibiôtica aus algen. 8. Mitt. Phloroglucin aus braunalgen. *Planta Med*. Heidelberg, 24:301-303.

- GLOMBITZA, K.W. & SATTLER, E. 1973. Trifuhalol, ein neuer triphenyl
diather aus *Halidrys siliquosa*. *Tetr. Lett.*, Oxford, 43:4277-4289.
- _____, SCHNABL, C. & KOCH, M. 1981. Antibiotica aus algen 27.
Mitt. niedermolekulare phlorotannine der braunalge *Cystoseira*
baccata (Gmelin) Silva. Teil II, *Arch. Pharm.*, Weinheim, 314:
602-608.
- _____ & VOGELS, H.P. 1985. Antibiotics from algae. XXXV. Phloro
tannins from *Ecklonia maxima*. *Planta Med.*, Heidelberg, :308-
312.
- _____, WEGNER-HAMBLOCH, S. & SCHULTEN, H.R. 1985. Antibiotics
from algae, XXXVI. Phlorotannins from the brown alga *Cystoseira*
granulata. *Planta Med.*, Heidelberg, :116-120.
- _____, WIEDENFELD, G. & ECKHARDT, G. 1978. Antibiotica aus al-
gen, XX. Niedermolekulare phlorotannine aus *Cystoseira baccata*.
Arch. Pharm., Weinheim, 311:393-399.
- GREGSON, R.P. & DALY, J.J. 1982. Polyhydroxybiphenyl ethers from
the brown alga *Cystophora congesta*. *Aust. J. Chem.*, Sydney, 35:
649-657.
- _____, KAZLAUSKAS, R., MURPHY, P.T. & WELLS, R.J. 1977. New meta-
bolites from the brown alga *Cystophora torulosa*. *Aust. J. Chem.*,
Sydney, 30:2527-2532.
- GROSSE-DAMHUES, J. & GLOMBITZA, K.W. 1984. Isofuhalols, a type of
phlorotannin from the brown alga *Chorda filum*. *Phytochemistry*,
Oxford, 23(11):2639-2642.
- _____; GLOMBITZA, K.W. & SCHULTEN, H.R. 1983. An eight-ring phlo-
rotannin from the brown alga *Himantalia elongata*. *Phytochemistry*
Oxford, 22(9):2043-2046.
- HAY, M.E. & FENICAL, W. 1988. Marine plant-herbivore interactions:
The ecology of chemical defense. *Ann. Rev. Ecol. Syst.*, , 19:
111-145.

- JENSEN, A. & RAGAN, M.A. 1978. 1,2,3,5- Tetrahydroxybenzene 2,5- di sulfate ester: The "phenolic precursor" in Gelbstoff-forming exu dates from the marine brown alga *Ascophyllum nodosum* (L.) Lejoll, *Tetr. Lett.*, Oxford, 9:847-850.
- KAZLAUSKAS, R., KING, L., MURPHY, P.T., WARREN, R.G. & WELLS, R.J. 1981. New metabolites from the brown algal genus *Cystophora*. *Aust. J. Chem.*, Sydney, 34:439-447.
- KELECOM, A. & TEIXEIRA, V.L. 1986. Diterpenes of marine brown algae of the family Dictyotaceae: Their possible role as defense compounds and their use in chemotaxonomy. *Sci. Tot. Environ.*, Amsterdam, 58:109-115.
- KOCH, M. & GREGSON, R.P. 1984. Brominated phlorethols and nonhalogenated phlorotannins from the brown alga *Cystophora congesta*, *Phytochemistry*, Oxford, 23(11):2633-2637.
- _____, GLOMBITZA, K.W. & ECKHARDT, G. 1980. Phlorotannins of Phaeophyceae *Laminaria ochroleuca*. *Phytochemistry*, Oxford, 19:1821-1823.
- _____; GLOMBITZA, K.W. & ROSENER, H.U. 1981. Polyhydroxyphenyl ethers from *Bifurcaria bifurcata*. *Phytochemistry*, Oxford, 20(6):1373-1379.
- LEE, R.E. 1980. *Phycology*. Cambridge University Press, Cambridge. 478p.
- LEWIS, S.M. 1985. Herbivory on coral reefs: algal susceptibility to herbivorous fishes. *Oecologia*, Berlin, 65:370-375.
- McLACHLAN, J. & CRAIGIE, J.S. 1964. Algal inhibition by yellow ultra violet-absorbing substances from *Fucus vesiculosus*. *Can. J. Bot.*, Ottawa, 42:287-292.
- _____; CRAIGIE, J.S. 1966. Antialgal activity of some simple phenols. *J. Phycol.*, Baltimore, 2:133-135.

- OTSUKA PHARMACEUTICAL CO. LTD. 1983a. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 58. 118580 (83.118.580) (Cl. C07D319/24), 14.Jul.1983, Appl. 81/121. 978,29Dec. 1981. Ref.: C.A. (1984) 100, 12635G.
- _____. 1983b. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 58.118.581 (83.118.581) (C1C07D319/24), 14. Jul.1983, App181/212,979,29 Dec. 1981. Ref.: C.A. (1984)100, 1236h.
- _____. 1983c. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 58.118.581 (83.118.591) (C1C07D493/04), 14. Jul.1983, Appl.81/121,980,29Dec. 1981. Ref.: C.A. (1984) 100, 1237j.
- PAUL, V.J. & FENICAL, W. 1986. Chemical defence in tropical green algae, order Caulerpales. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, ?, 34:157-169.
- PEDERSEN, M. & FRIES, L. 1975. Bromophenols in *Fucus vesiculosus*. *Z. Pflanzenphysiol.*, Stuttgart, 74:272-274.
- PREUSS, B. 1983. Phlorotannine aus *Fucus vesiculosus*, *Dipl.-Arbeit.* Univ. Bonn.
- RAGAN, M.A. 1976. Physodes and the phenolic compounds of brown algae. Composition and significance of physodes "in vivo". *Bot. Mar.*, Berlin, 19:145-154.
- _____ & CRAIGIE, J.S. 1976. Physodes and the phenolic compounds of brown algae. Isolation and characterization of phloroglucinol polymers from *Fucus vesiculosus* (L.). *Can. J. Biochem.*, Ottawa, 54:66-73.
- _____ & GLOMBITZA, K.W. 1986. Phlorotannins, brown algal polyphenols. *Prog. Phycol. Res.*, ? , 4:129-241.
- _____ & JENSEN, A. 1979. Widespread distribution of sulfated polyphenols in brown algae. *Phytochemistry*, Oxford, 18:261-262.
- _____ & MACKINNON, M.D. 1979. Paired-ion reversed-phase high-performance liquid chromatography of phenol sulfates in synthetic mixtures, algal extractes and urine. *J. Chrom.*, Amsterdam, 178:

505-513.

RAGAN, M.A.; RAGAN, C.M. & JENSEN, A. 1980. Natural chelators in sea water: Detoxification of Zn by brown algal polyphenols. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, Amsterdam, 44(2/3):261-267.

_____, SMIDSRØD, O. & LARSEN, B. 1979. Chelation of divalent metal ions by algal polyphenols. *Mar. Chem.*, Berlin, 7:265-271.

SATTLER, E.; GLOMBITZA, K.W.; WEHRLI, F.W., ECKHARDT, G. 1977. Antibiotica aus algen XVI. Polyhydroxyphenylather der Phaeophyceae. *Halidrys siliquosa*. *Tetrahedron*, Oxford, 33:1239-1244.

SIEBURTH, McN. J. & JENSEN, A. 1968. Studies on algal substances in the sea. I. Gelbstoff (Humic material) in terrestrial and marine waters. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, Amsterdam, :174-189.

_____. 1969. Studies on algal substances in the sea. II. The formation of Gelbstoff (Humic material) by exudates of Phaeophyta. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, Amsterdam, 3:275-289.

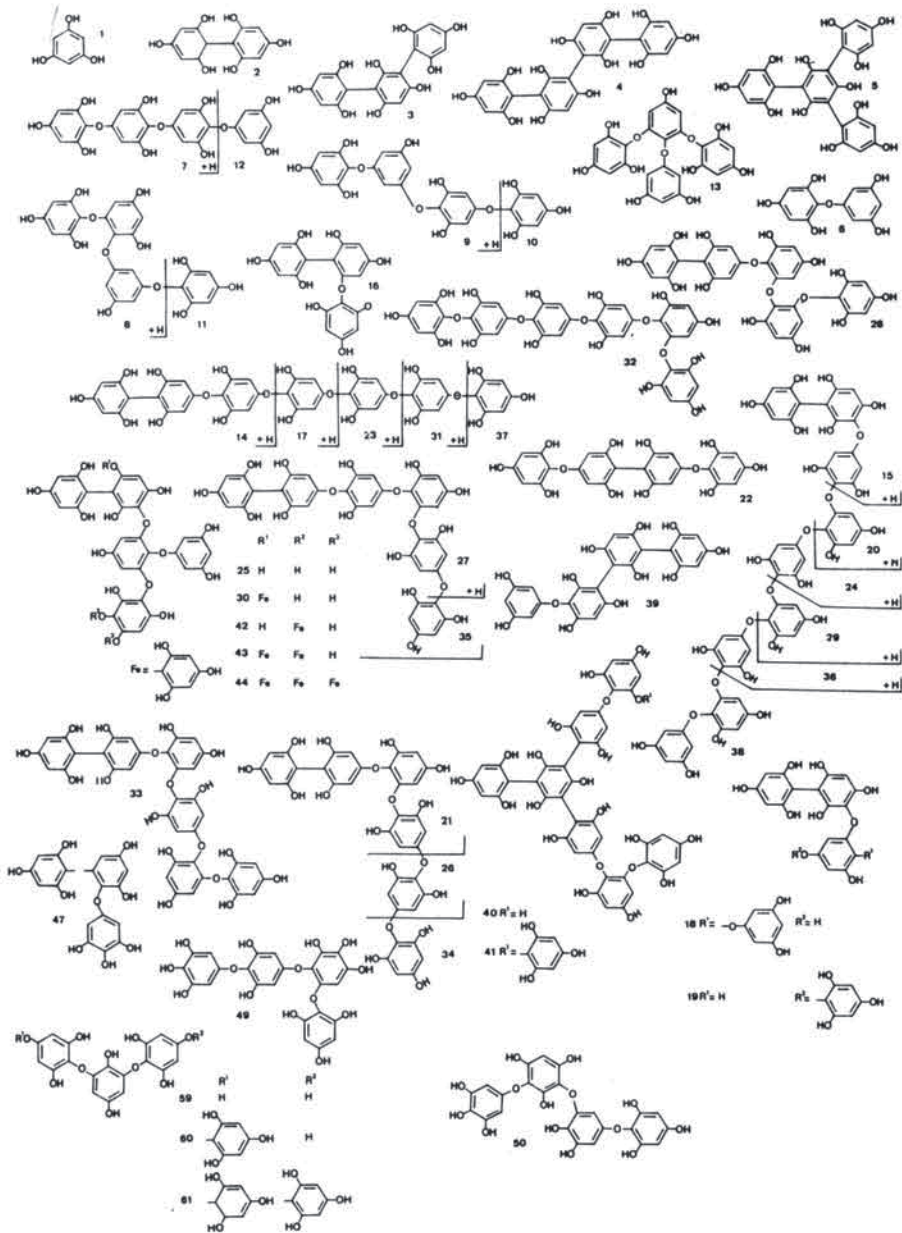
STEINBERG, P.D. 1985. Feeding preferences of *Tegula funebris* and chemical defense of marine brown algae. *Ecol. Monogr.*, New York, 55(3):333-349.

_____. 1988. Effects of quantitative and qualitative variations in phenolic compounds on feeding in three species of marine invertebrate herbivores. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, Amsterdam, 130: 221-237.

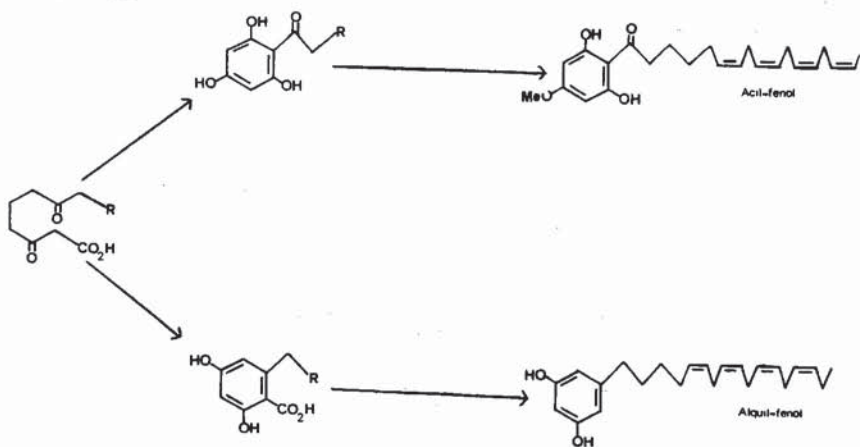
TARGETT, N.M. & McCONNELL, O.J. 1982. Detection of secondary metabolites in marine macroalgae using the marsh periwinkle, *Littorina irrorata* Say, as an indicator organism, *J. Chem. Ecol.*, 8:115-124.

TEIXEIRA, V.L. & KELECOM, A. 1987. Geographic distribution of the diterpenes from the marine brown alga *Dictyota* Lamouroux (*Dictyotales*, Phaeophyta). *Neratica*, Curitiba, 2 (Supl.):179-200.

- TEIXEIRA, V.L. 1988. A chemotaxonomy study of diterpenes from marine brown algae of the genus *Dixtyota*. *Sci. Tot. Environ.*, 75:271-283.
- TRINGALI, C. & PIATTELLI, M. 1982. Further metabolites from the brown alga *Zonaria tournefortii*. *Gazz., Chim. Ital.*, Roma, 112: 465-468.
- WOMERSLEY, H.B.S. 1987. The marine benthic flora of Southern Australia. Part II. South Australian Government Printed Division. Adelaide. 484p.
- ZAVODNIK, N. 1981. Studies on phenolic content of some brown algae from Adriatic sea. *Proc. Xth. Int. Seaw. Symp.*, Bangor, pp.543-548.



ESQUEMA 2



ESQUEMA 3

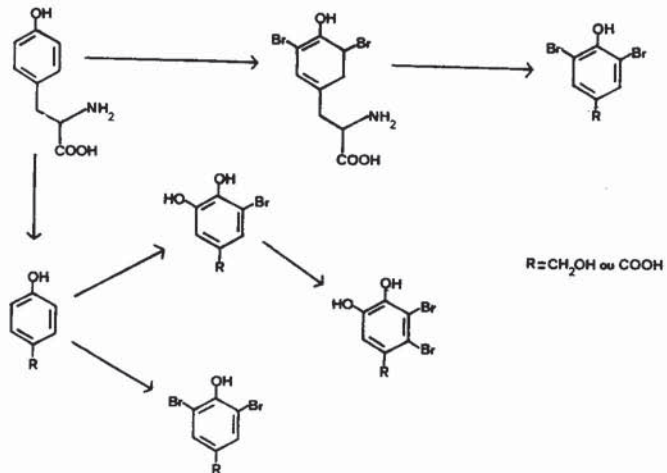


TABELA 1. Ocorrência dos florotaninos e fenóis em algas pardas.

Espécies	Substâncias	Local de Coleta	Referência
CHORDARIALES			
<i>Chordaria flagelliformis</i>	Sulfatado 105	(Noruega)	RAGAN e JENSEN, 1979.
DICTYOTALES			
<i>Dictyota dichotoma</i>	Floroglucinol 1		Glombitza et. alii. 1973.
<i>D. dichotoma</i>	Sulfatados 104,106	(Noruega)	RAGAN e JENSEN, 1979.
<i>D. dichotoma</i>	Floroglucinol 1 Fucol 2 Floretol 6	Roscoff, Bretanha (França)	GLOMBITZA et. alii. 1977.
<i>Dictyopteria membranacea</i>	Floroglucinol 1		GLOMBITZA et. alii. 1973
<i>Lobophora papenfusii</i>	Acil-fenol 80	Palau (Micronesia)	GERWICK e FENICAL, 1982
<i>Zonaria angustata</i>	Acil-fenol 85	Sister Beach (Tasmania)	BLACKMAN e ROGERS, 1988
<i>Z. crenata</i>	Acil-fenóis 82,85,86	Tinderbox (Tasmania)	BLACKMAN e ROGERS, 1988
<i>Z. diessingiana</i>	Acil-fenóis 85,86	Fukuoka Harbor (Japão)	GERWICK e FENICAL, 1982
<i>Z. farlowii</i>	Acil-fenóis 85,90	La Jolla, Califórnia (USA)	GERWICK e FENICAL, 1982
<i>Z. tournefortii</i>	Acil-fenol 85	Catania, Sicília (Itália)	AMICO et. alii. 1981
<i>Z. tournefortii</i>	Acil-fenol 87	Catania, Sicília (Itália)	AMICO et. alii. 1982
<i>Z. tournefortii</i>	Acil-fenóis 81,83	Catania, Sicília (Itália)	TRINGALI e PIATTELLI, 1982
<i>Z. tournefiana</i>	Acil-fenóis 85,86	Tinderbox (Tasmania)	BLACKMAN e ROGERS, 1988
ECTOCARPALES			
<i>Pilayella littoralis</i>	Sulfatados 104,105	(Noruega)	RAGAN e JENSEN, 1979
<i>Spongonema tomentosum</i>	Sulfatados 104,105	(Noruega)	RAGAN e JENSEN, 1979
FUCALES			
<i>Ascophyllum nodosum</i>	Sulfatado 104		JENSEN e RAGAN, 1978
<i>A. nodosum</i>	Sulfatado 104	Morris Point, Halifax Co. (Canadá)	RAGAN e MACKINNSON, 1977.
<i>A. nodosum</i>	Sulfatados 104,105	Ostmarkneset, Trondheim (Noruega)	RAGAN e JENSEN, 1979
<i>Bifurcaria bifurcata</i>	Floroglucinol 1		GLOMBITZA et. alii. 1973
<i>B. bifurcata</i>	Fu-halol 45	Roscoff, Bretanha (França)	GLOMBITZA & ROSENER 1974
<i>B. bifurcata</i>	Fucóis 2,3 Floretol 6 Fu-halóis 46,48,51,53	Santec, Bretanha (França)	GLOMBITZA et. alii. 1976
<i>B. bifurcata</i>	Fu-halóis 48,49,51,53,54, 56-58.	Santec, Bretanha (França)	KOCH et. alii. 1981.
<i>Cytoseira baccata</i>	Floroglucinol 1		GLOMBITZA et. alii. 1973
<i>C. baccata</i>	Floroglucinol 1 Fucol 2 Fuco-floretóis 15,18 Fu-halol 45,46	Roscoff, Bretanha (França)	GLOMBITZA et. alii. 1978
<i>C. baccata</i>	Floretol 8 Fuco-floretóis 20,42 Fu-halóis 46,48,50,53,54		GLOMBITZA et. alii. 1981
<i>C. granulata</i>	Floroglucinol 1		GLOMBITZA et. alii. 1973
<i>C. granulata</i>	Floroglucinol 1 Floretóis 6,8 Fu-halol 45 Fuco-floretóis 24,29,36,38	Roscoff, Bretanha (França)	GLOMBITZA et. alii. 1985

TABELA 1. Ocorrência dos florotaninos e fenóis em algas pardas.

<i>C. myriophylloides</i>	Floroglucinol 1		GLOMBITZA et. alii. 1973
<i>C. tamariscifolia</i>	Floroglucinol 1		GLOMBITZA et. alii. 1973
<i>C. tamariscifolia</i>	Floreto 1 Fu-halol 45	Roscoff, Bretanha (França)	GLOMBITZA et. alii. 1975
<i>Cystophora congesta</i>	Acil-fenol 84	Hanington Pt., Otago (Nova Zelândia)	KAZLAUSKAS et. alii. 1981
<i>C. congesta</i>	Floreto 1 7	Península de Wangaparao (Nova Zelândia)	GREGSON e DALY, 1982
<i>C. congesta</i>	Floroglucinol 1 Floretois 6,12 Fuco-floreto 20 Halo-floretois 94,95	Península de Wangaparao (Nova Zelândia)	KOCH e GREGSON, 1984
<i>C. expansa</i>	Acil-fenóis 84,91	Ilha de Phillip, Victoria (Nova Zelândia)	KAZLAUSKAS et. alii. 1981
<i>C. monilifera</i>	Acil-fenóis 84,88	Ilha de Phillip, Victoria (Nova Zelândia)	KAZLAUSKAS et. alii. 1981
<i>C. scalaris</i>	Acil-fenóis 84,91	Península de Wangaparao (Nova Zelândia)	KAZLAUSKAS et. alii. 1981
<i>C. torulosa</i>	Alquil-fenóis 76,79 Acil-fenol 89	Torquay, Victoria (Austrália)	GREGSON et. alii. 1977
<i>Fucus distichus</i> var. <i>anceps</i>	Sulfatado 104	(Noruega)	RAGAN e JENSEN, 1979
<i>F. serratus</i>	Floroglucinol 1		GLOMBITZA et. alii. 1973
<i>F. serratus</i>	Sulfatados 104,105	(Noruega)	RAGAN e JENSEN, 1979
<i>F. spiralis</i>	Floroglucinol 1		GLOMBITZA et. alii. 1973
<i>F. spiralis</i>	Fucóis 2,3		SCHMUCKER (*)
<i>F. vesiculosus</i>	Floroglucinol 1		GLOMBITZA et. alii. 1973
<i>F. vesiculosus</i>	Floroglucinol 1 Fucóis 2,5	Heigoland, Bretanha (França)	GLOMBITZA et. alii. 1975
<i>F. vesiculosus</i>	Alcoois-benzílicos 99,101	(Suécia)	PEDERSEN e FRIES, 1975
<i>F. vesiculosus</i>	Floroglucinol 1 Fucol 2 Fuco-floreto 14	Morris Point. Halifax Co. (Canadá)	RAGAN e CRAICE, 1976
<i>F. vesiculosus</i>	Fucol 2 Fuco-floreto 14,21	Morris Point. Halifax Co. (Canadá)	CRAIGIE et. alii. 1977
<i>F. vesiculosus</i>	Fuco-floretois 14,17,23		GLOMBITZA et. alii. 1977
<i>F. vesiculosus</i>	Sulfatados 104,105	(Noruega)	RAGAN e JENSEN, 1979
<i>F. vesiculosus</i>	Fucol 2 Fuco-floretois 14,17,21,23, 26,28,31,35,37.		PREUSS, 1983
<i>F. vesiculosus</i>	Fuco-floreto 40		OTSUKA, 1983c
<i>Halidrys siliquosa</i>	Floroglucinol 1		GLOMBITZA et. alii. 1973
<i>H. siliquosa</i>	Fu-halol 46	Roscoff, Bretanha (França)	GLOMBITZA e SATTLER, 1973
<i>H. siliquosa</i>	Fu-halóis 48,51,53	Roscoff, Bretanha (França)	SATTLER et. alii. 1977
<i>H. siliquosa</i>	Floroglucinol 1 Fucol 2 Floreto 6 Fu-halóis 45,48,49,51,53,54	Heigoland ou Roscoff. Bretanha (França)	GLOMBITZA et. alii. 1980

TABELA 1. Ocorrência dos florotaninos e fenóis em algas pardas.

<i>Himantalia elongata</i>	Floroglucinol 1		GLOMBITZA et. alii. 1973
<i>H. elongata</i>	Floroglucinol 1 Fucóis 2,4 Floretol 6	Roscoff, Bretanha (França)	GLOMBITZA et. alii. 1977
<i>H. elongata</i>	Sulfatado 104	(Noruega)	RAGAN e JENSEN, 1979
<i>H. elongata</i>	Fuco-floretol 44	Roscoff, Bretanha (França)	GROSSE-DAMHUES et. alii. 1982
<i>H. elongata</i>	Floroglucinol 1 Fucóis 2,3 Floretol 6 Fuco-floretóis 14,16,18,24, 25,29,30,36,39,42,44.	Roscoff, Bretanha (França)	GLOMBITZA e GROSSE-DAMHUES
<i>Peperdia canaliculata</i>	Sulfatados 104,105	(Noruega)	RAGAN e JENSEN, 1979
<i>Sargassum muticum</i>	Fu-halois 48,51,53,55,56	Brembridge. Ilha de Wight (Inglaterra)	GLOMBITZA et. alii. 1982
<i>S. muticum</i>	Floroglucinol 1 Floretol 6 Fu-halois 45-47	Brembridge. Ilha de Wight (Inglaterra)	GLOMBITZA et. alii. 1978
LAMINARIALES			
<i>Aitaria esculenta</i> (Esporófito)	Sulfatado 104	(Noruega)	RAGAN e JENSEN, 1979
<i>Chorda filum</i>	Floroglucinol 1		GLOMBITZA et. alii. 1973
<i>C. filum</i>	Sulfatados 104,105	(Noruega)	RAGAN e JENSEN, 1979
<i>C. filum</i>	Floroglucinol 1 Floretol 6 Fu-halois 45,46,59,61	Le Caro/Brest (França)	GROSSE-DAMHUES e GLOMBITZA. 1984
<i>Durvillea antarctica</i>	Fuco-floretóis 22,28		SUKOPP (*)
<i>Ecklonia kurome</i>	Floretóis 6,8 Ecóis 62,66,69,70,74		FUKUYAMA et. alii. 1983
<i>E. kurome</i>	Ecóis 62,63,74		OTSUKA, 1983a.
<i>E. kurome</i>	Ecóis 69,70		OTSUKA, 1983b.
<i>E. kurome</i>	Ecol 68		OTSUKA, 1983c.
<i>E. kurome</i>	Floretol 8 Ecóis 62,63,74		FUKUYAMA et. alii. 1985
<i>E. maxima</i>	Floroglucinol 1. Floretol 13 Ecóis 62,63,68-71,74,75	Costa Oeste (África do Sul)	GLOMBITZA e VOGELS, 1985
<i>Eisenia arborea</i>	Floroglucinol 1 Ecóis 62-67,69-75 Halo-floroglucinois 92,93 Halo-ecóis 97,98	Bamfied. (Canadá)	GLOMBITZA e GERSTBERGER, 1985
<i>Laminaria digitata</i>	Sulfatados 104,105	(Noruega)	RAGAN e JENSEN, 1979
<i>L. hyperborea</i>	Floroglucinol 1		GLOMBITZA et. alii. 1973
<i>L. hyperborea</i>	Sulfatados 104,105	(Noruega)	RAGAN e JENSEN, 1979
<i>L. ochroleuca</i>	Floroglucinol 1		GLOMBITZA et. alii. 1973
<i>L. ochroleuca</i>	Floroglucinol 1 Floretóis 6,9	Roscoff, Bretanha (França)	GLOMBITZA et. alii. 1976
<i>L. ochroleuca</i>	Halo-floretol 96	Roscoff, Bretanha (França)	GLOMBITZA et. alii. 1977
<i>L. ochroleuca</i>	Floretóis 10,11 Fuco-floretóis 15,19	Roscoff e Ménéham Bretanha (França)	KOCH et. alii. 1980
<i>L. saccharina</i>	Sulfatados 104, 105	(Noruega)	RAGAN e JENSEN, 1979

TABELA 1. Ocorrência dos florotaninos e fenóis em algas pardas.

SCYTOSIPHONALES			
<i>Fetalonía fascía</i>	Sulfatados 104,105	(Noruega)	RAGAN e JENSEN, 1979
<i>Scytosiphon lomentaria</i>	Sulfatados 104,105	(Noruega)	RAGAN e JENSEN, 1979
SPHACELARIALES			
<i>Cladostephus spongiosus</i>	Floroglucinol 1		GLOMBITZA et. alii. 1973
<i>C. verticillatus</i>	Floroglucinol 1		GLOMBITZA et. alii. 1973
SPOROCHNALES			
<i>Perithalia caudata</i>	Prenil-toluol 102	D'entrecasteaux Channel (Tasmania)	BLACKMAN et. alii. 1979.
<i>P. caudata</i>	Prenil-toluol 103	D'entrecasteaux Channel (Tasmania)	BLACKMAN e ROGERS, 1988

* (não publicado, citado em RAGAN e BLOMBITZA, 1986).