

QUIMIOSSISTEMÁTICA DE ORGANISMOS MARINHOS.
A INFÂNCIA DE UMA NOVA DISCIPLINA*.

CHEMOTAXONOMY OF MARINE ORGANISMS.
THE CHILDHOOD OF A NEW DISCIPLINE.

ALPHONSE KELECOM**

RESUMO

A quimiosistemática de organismos marinhos data da segunda metade deste século. Até aqui, poucos resultados marcantes foram conseguidos por ter dado ênfase excessiva à procura de "finger prints" e por ter usado a presença/ausência como critério comparativo. Metodologias alternativas são comentadas neste trabalho e são ilustradas no caso de algas pardas do gênero *Dictyota*.

PALAVRA CHAVE: Quimiotaxonomia, metodologia, algas pardas, *Dictyota*, diterpenos.

ABSTRACT

Chemotaxonomy of marine organism originated in the second half of this century. Untill now, only few remarkable results werw obtained because too much emphasis was given to the search of finger prints and because a presence/absence criterion was used for comparison purposes. In this work, alternative methodologies are briefly commented and are illustrated with results from the study of brown algae of the genus *Dictyota* (Phaeophyta, Dictyotales).

KEY WORDS: Chemotaxonomy, methodology, brown algae, *Dictyota*, diterpenes.

* Entidade Financiadora - CNPq.

** Professor adjunto e vice diretor do Instituto de Biologia da Universidade Federal Fluminense.
Laboratório de Produtos Naturais do Mar, Departamento de Biologia Geral, Universidade Federal Fluminense.
C.P. 100.183, 24000 Niterói, RJ., Brasil.

INTRODUÇÃO

Desde a pré-história, o Homem vem separando, organizando e classificando tudo que faz parte do seu universo numa tentativa de entendê-lo melhor ou de adaptar-se melhor nele. No início, as comparações entre seres e objetos levaram a uma classificação do tipo binário. Com o desenvolvimento da inteligência, as comparações se tornaram mais sutis e o sistema classificatório binário foi, aos poucos, substituído por outro mais próximo da realidade. Hierarquias entre características foram então introduzidas naturalmente.

Aos poucos, a intensidade dos caracteres (tamanho, dureza, etc...) foi tomada em consideração. Apareceram características que não afetavam um grupo inteiro ou que podiam ser transitórias. A validade classificatória deste tipo de caracteres dependerá da finalidade da comparação e seu uso chama cuidados. Sendo estes critérios frequentemente menos contundentes, eles são utilizados mais tardes no processo classificatório e afetam assim os níveis hierárquicos mais baixos. Em biologia, por exemplo, o uso errado deste tipo de critério já criou falsas espécies novas, mas nunca um falso novo reino.

A Taxonomia é a ciência originada desta atividade milenar e, como tal, nasceu com bom senso, mas nem sempre cresceu com ele.

TAXONOMIA E QUIMIOTAXONOMIA

A taxonomia cuida dos princípios, procedimentos e regras de classificação. Nos sistemas taxonômicos modernos, um grupo (taxon) deriva de apenas um taxon de nível hierárquico imediatamente superior; a tendência atual sendo de desenvolver sistemas classificatórios que retratem a filogenia (CRONQUIST 1968). Um sistema taxonômico perfeito deveria considerar a totalidade das características dos taxa considerados. Diante da impossibilidade de pôr este ideal em prática, os seres vivos foram organizados considerando principalmente suas características morfológicas e anatômicas. Aos poucos, e para solucionar casos duvidosos, foram consideradas informações citológicas, ecológicas e mais recentemente genéticas. Maior resistência têm enfrentado as informações químicas. Embora consideradas indispensáveis na taxonomia dos microrganismos (BRONDS e OLSEN 1986), as informações químicas e bioquímicas são, na maioria dos casos, desprezadas e até combatidas pelos taxonomistas tradicionais principalmente tratando-se de organismos superiores. Existem, nesta atitude, no mínimo uma incoerência uma vez que caracteres morfológicos tem frequentemente um fundamento químico, e uma explicação pois caracteres químicos não

possuem em geral expressão morfológica conhecida. Daí a relutância em adotar informações químicas.

É preciso enfatizar aqui o fato que a quimiotaxonomia não vem para substituir e sim para complementar a taxonomia tradicional. O resultado ideal desejado é observar o maior paralelismo possível entre as conclusões morfológicas e químicas. Assim sendo, será possível de terminar com alguma segurança características químicas primitivas ou evoluídas.

Os marcadores químicos selecionados são, em geral, metabólitos secundários. Estes são biossintetizados por enzimas, a síntese das quais é codificada no material genético do organismo produtor. Ou seja, o material genético tanto determina os caracteres morfológicos quanto os químicos, podendo ambos ter então valor taxonômico próprio.

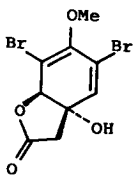
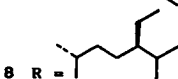
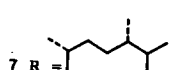
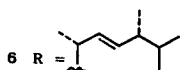
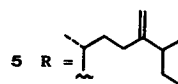
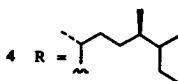
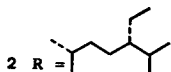
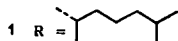
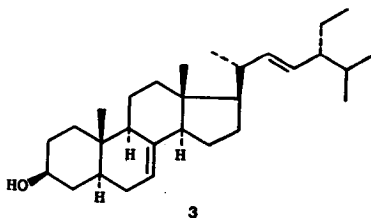
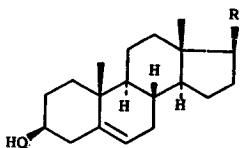
TRABALHOS PIONEIROS

Um dos pioneiros da química marinha foi Werner Bergmann que durante as décadas de 40 e 50 desenvolveu um intenso programa visando o estudo de metabólitos secundários de origem marinha. Os organismos investigados eram principalmente invertebrados: esponjas e celenterados como anêmonas-do-mar, gorgonias e zoantídeos. Várias classes de metabólitos foram investigados, sendo que uma atenção particular foi dada aos esteróis (BERGMANN 1962). Na época, colesterol (1) era considerado como característico dos mamíferos (GOAD 1978). Bergmann, analisando esteróis de esponjas obteve substâncias cujas propriedades físico-químicas as distinguíam de colesterol. Foram assim descritos, entre outros, clionasterol (2) e chondrillasterol (3) isolados dos gêneros *Cliona* e *Chondrilla* respectivamente (GOAD 1978). Foi proposto para estes esteróis um papel de marcador taxonômico ("finger print"). Com o progresso da química marinha, encontrou-se os esteróis 2 e 3 em numerosos outros taxa, destruindo a hipótese de marcador taxonômico (GOAD 1978). Mais recentemente, aplysterol (4) e 24,28-dideidroaplysterol (5) foram obtidos de esponjas do gênero *Aplysina* (= *Verongia*) (DE LUCA et al. 1972). Durante anos, o esqueleto aplystano de 4 e 5 foi considerado como marcador exclusivo do gênero *Aplysina* (DE ROSA et al. 1973) até encontrar aplystanos em dois gêneros de esponjas. *Haliclona* (BERQUIST et al. 1980) e *Jaspis* (THEOBALD et al. 1978), que pertencem respectivamente a ordem e sub-classe diferentes de *Aplysina*.

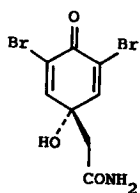
Ainda no campo dos esteróis, Bergmann isolou do zoantídeo *Palythoa mamílosa* uma fração esteroidica chamada "palysterol" (BERGMANN 1949). Vinte anos depois, Gupta e Scheuer demonstraram que "palyste-

rol" era, na realidade, uma mistura de no mínimo cinco esteróis identificados a colesterol (1), brassicasterol (6), 22,23-diidrobrassicasterol (7), beta-sitosterol (8) e gorgosterol (9), presentes nas proporções relativas 13:3:64:1:19 (GUPTA e SCHEUER 1969). Ao analisar em cromatografia gasosa as frações de esteróis de mais de 80 organismos marinhos, Kelecom e Sole-Cava mostraram que a mistura de esteróis conhecida como palysterol era observada apenas em zoantídeos do gênero *Palythoa* e isto independentemente da espécie, do lugar de coleta, da época do ano, do sexo ou da maturação sexual do invertebrado (KELECOM e SOLE-CAVA 1982). Zoantídeos do gênero *Zoanthus* não produziam palysterol (KELECOM 1981, KELECOM e SOLE-CAVA 1981). Uma vez que duas espécies de *Palythoa* não continham palysterol, esta mistura esteroidica foi proposta como critério para subdividir o gênero em dois gêneros ou sub-gêneros, de acordo com observações morfológicas anteriores (KELECOM e SOLE-CAVA 1982). Resultados recentes contestaram a generalidade desta conclusão (MIRALLES et al. 1988).

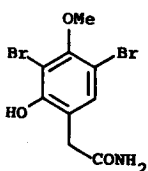
Trabalhos com ácidos aminados e derivados, alcalóides e terpenos de esponjas foram descritos na literatura sem ter até aqui apresentado um quadro coeso de conclusões taxonômicas (BERQUIST e WELLS 1983). Existem apenas informações parciais para alguns gêneros, famílias ou ordens. Dibromo-tirosinas simples (10-12) ou policondensadas (13,14) foram obtidas, até hoje, apenas de esponjas da ordem Verongida (MAKARIEVA et al. 1981, KELECOM e KANNENGIESER 1976a, 1976b). Alcalóides do tipo bromopiróis (15) foram encontrados apenas na ordem Axinellida (CIMINO et al. 1975). Diterpenos de esqueleto esponjiano, e.g. 16, são restrictos aos gêneros *Spongia* e *Aplysilla* (KAZLAUSKAS et al. 1979a, 1979b). Terpenos furânicos, e.g. 17, são característicos das ordens Dictyoceratida e Dendroceratida (BERQUIST e WELLS 1983). O gênero *Smenospongia* fornece bromotriptaminas (TYMIAK et al. 1985). A ocorrência de aplysinopsina 18 na esponja *Verongia spengeli* (HOLLENBEAK e SCHMITZ 1976) levou a reconsiderar a classificação da mesma, agora identificada a espécie *Smenospongia echina* (BERQUIST e WELLS 1983).



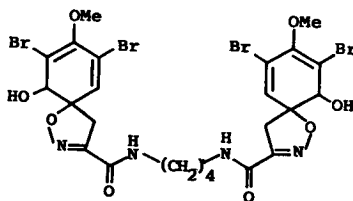
10



11



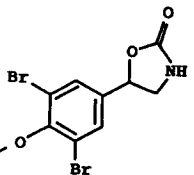
12



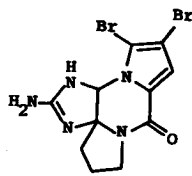
13



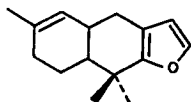
14



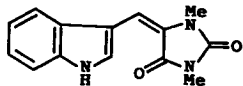
15



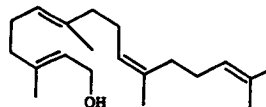
16



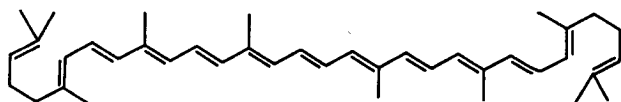
17



18



19



20

Comparativamente, os estudos quimiotaxonômicos relativos a algas foram poucos. Podemos citar a ocorrência de colesterol. (1) como critério útil para separar as algas vermelhas em duas sub-classes: Bangiophycidae e Florideophycidae (BROTHERS e DICKSON 1980).

Muito esforço foi investido no estudo de carotenos de organismos marinhos e principalmente de algas (LIAAEN-JENSEN 1978). Numerosas estruturas originais foram descritas e tentativas taxonômicas tem considerado como critério a presença/ausência de determinados tipos de carotenos (LIAAEN-JENSEN 1979, LEE e GILCHRIST 1985). Uma proposta biossintética foi feita baseada nos passos químicos teóricos necessários para derivar os carotenos do precursor comum, o licopeno (19) (LIAAEN-JENSEN 1978). Afim de harmonizar propostas biogenética dos carotenos e filogenética das algas foram introduzidas distorções inaceitáveis na classificação geral das algas.

Alguns estudos quimiotaxonômicos foram ainda publicados (GERHART 1983, BERQUIST et al. 1984) mas não os comentaremos aqui, uma vez que esta revisão não tem por ambição de ser completa mas sim de mostrar o caráter preliminar e frágil dos resultados quimiotaxonômicos obtidos até hoje. Isto se deve ao fato que os estudos químicos são feitos com o intuito principal de descrever novos metabólitos secundários e ocasionalmente os resultados podem possuir uma conotação taxonômica. Poucas pesquisas foram efetivamente planejadas com finalidades taxonômicas. Assim, erros de amostragem, de coleta, de identificação dos organismos, de identificação incompleta ou até inexistente são fatos frequentes em química de produtos naturais do mar (BERQUIST e WELLS 1983), fatos que resultaram, em parte, da busca frenética de novas substâncias bioativas, na década de 70 (KELECOM 1986, 1988).

DA METODOLOGIA

Diante deste quadro, cabe a pergunta: o que está errado? Ao nosso ver, a metodologia pois na maioria dos trabalhos citados acima, senão na totalidade, o critério analítico-descritivo utilizado é a presença ou a ausência de um determinado metabólito, ou de uma classe de metabólitos. Isto não pode ser considerado um critério confiável por uma série de razões. Primeiro, um metabólito, embora presente, pode não ter sido encontrado durante o trabalho químico por existir em pequeníssima quantidade ou por não ser estável. Caso do falso ausente. Segundo, durante o processo de isolamento/purificação, modificações fotocatalisadas, oxidativas, etc... de um metabólito podem ocorrer e levarão à formação de artefatos que, na ausência de cuida-

dos, poderão ser considerados como produtos naturais. Caso do falso presente. Terceiro, compostos já conhecidos, embora obtidos de novas fontes, não interessam em geral, o químico de produtos naturais que não publica estes dados ou que até não recebe, na maioria das revistas importantes, espaço para publicá-los, resultando em informações truncadas disponíveis da literatura.

Como sair do impasse? Antes de mais nada, é preciso deixar de lado a noção de "finger print", de marcador taxonômico específico. Convém deixar de lado a idéia de que a presença/ausência de um produto tem necessariamente caráter significativo e passar a trabalhar de maneira estatística, com o conjunto de informações químicas disponíveis. Uma tal abordagem necessita de uma metodologia que transforme um metabólito, i.e. uma fórmula química, em algo que possa sofrer um tratamento estatístico, i.e. um valor numérico. Esta metodologia existe e foi desenvolvida pelo grupo de O.R. Gottlieb da Universidade de São Paulo (GOTTLIEB 1982). Nesta metodologia, cada metabólito é descrito por dois índices, um relativo ao esqueleto, outro â funcionalização. O índice de esqueleto (IE) leva em consideração o número de ligações C-C formadas ou rompidas ao derivar o metabólito em questão do seu precursor biogenético. O índice de oxidação (IO) equivale ao número de insaturações, de ligações C-O, etc... médio por âtomos de carbono do metabólito (GOTTLIEB 1982). Para cada organismo, calcula-se então um índice de avanço evolutivo do esqueleto (IAe) e um índice de oxidação médio (IAo) como as médias aritméticas dos IE e IO de todos os metabólitos deste organismo. Isto parece a primeira vista complexo, mas é de fato extremamente simples, todos os cálculos podendo ser feitos facilmente â mão, sem precisar de calculadora.

Ainda é necessário tomar um cuidado: o da boa escolha dos marcadores taxonômicos potenciais. Nem todos os produtos satisfazem os pré-requisitos. Assim, os metabólitos primários (como p.ex. glicose, os 20 ácidos aminados clássicos, ácidos graxos...) são praticamente comuns a todos os organismos e não convém, em geral, para fins quimio-taxonômicos. O alvo será então os metabólitos secundários os quais possuem distribuição mais restricta mas mais variabilidade estrutural. Uma vez que um tratamento estatístico semi-empírico será aplicado, torna-se necessário ter o máximo possível de informações químicas a respeito da classe de produtos escolhidos. Enfim, último cuidado: é necessário testar a validade taxonômica potencial da classe de metabólitos secundários escolhidos, pois nenhum marcador químico serve para todas as finalidades taxonômicas e/ou filogenéticas. Há metabólitos que são bons marcadores a nível de espécie, enquanto outros

são funcionam em nível hierárquico mais alto.

A metodologia estatística apresentada acima recebeu críticas por precisar de informações biogenéticas, por calcular médias não ponderadas e em razão do semi-empirismo na maneira de calcular o índice de oxidação. Por isto, estamos atualmente desenvolvendo técnicas de taxonomia numérica (SOLE-CAVA e KELECOM 1988). Os resultados das duas abordagens tem sido compatíveis e complementares. Comentaremos, a seguir, alguns dos resultados obtidos no estudo da algas pardas da ordem Dictyotales.

APLICAÇÃO: O GÊNERO *Dictyota*

As algas pardas do gênero *Dictyota* (Dictyotales, Phaeophyta) tem sido intensamente estudadas pelos fitoquímicos. Mais de 110 diterpenos, pertencentes a 19 classes de esqueletos, foram isolados de 17 espécies de algas (TEIXEIRA e KELECOM 1989). Todos estes diterpenos foram reunidos, de acordo com nossa proposta biogenética (TEIXEIRA et al. 1985), em três grupos (I-III) em função da primeira ciclização do precursor comum, o geranyl-geraniol (20). Foram calculados os índices taxonômicos (IE e IO) dos diterpenos, assim como as médias IAE e IAO para cada espécie de *Dictyota*. Estes valores IAE e IAO foram lançados em gráfico (Figura 1), aonde cada ponto corresponde a uma espécie de alga. Reunimos nas áreas A, B e C as espécies em função da origem dos seus diterpenos (TEIXEIRA e KELECOM 1988). Cinco espécies apresentaram problemas. *Dictyota masonii* (n.11), pertencendo à área A, teve apenas um diterpeno descrito (SUM e FENICAL 1979), e sua posição no gráfico fica por isto bastante suspeita. *Dictyota proliferans* (n.12) pertence a área C, mas está topologicamente muito afastada das demais espécies deste grupo, permitindo suspeitar da identificação correta desta alga. De fato, em trabalhos botânicos independentes, esta alga foi classificada como *Dilophus intermedius* (NIZAMUDDIN e GERLOFF 1979). *Dictyota spl* (n.14) produz diterpenos relacionados com aqueles das algas da área B. Outra vez, sua posição bem distante no gráfico nos levou a sugerir de rever a classificação desta alga, agora corretamente identificada a *Dilophus fasciola* (TRINGALI et al. 1986). *Dictyota dichotoma* (n.6) não pertence a nenhuma das áreas A-C, o que é bastante estranho. Este problema, junto com o fato de *D. dichotoma* ser a única espécie do gênero de distribuição cosmopolita, nos levou a analisar comparativamente as populações de *D. dichotoma* estudadas quimicamente. Os resultados que serão publicados separadamente sugerem que *D. dichotoma* é de fato um complexo de espécies. Enfim, *Dictyota spinulosa* (n.13) deveria pertenc-

cer à área C, faltando no entanto descrever para esta espécie diterpenos de esqueleto guaino prenilado (TANAKA e HIGA 1984). Aqui também sugerimos aos autores japoneses de completar o estudo fitoquímico, o que resultou na identificação de um diterpeno com o esqueleto previsto (KUSUMI et al. 1986). A Figura 2 apresenta as devidas correções.

Aplicando técnicas de taxonomia numérica aos esqueletos de diterpenos das espécies de *Dictyota*, apareceram os mesmos três conjuntos de espécies das áreas A, B e C (KELECOM et al. 1988). Pudemos também reforçar nossa hipótese de que o esqueleto xeniano derivaria da contração cíclica de um precursor do tipo germacrano prenilado (TEIXEIRA e KELECOM 1988) e não de uma ciclização anti-Markovnikov do geraniol-geraniol (20) (FENICAL 1978).

Novos trabalhos estão agora em desenvolvimento usando, outros marcadores taxonômicos como terpenos de origem biossintética mista, polifenóis, hidrocarbonetos e carotenos. As investigações taxonômicas e filogenéticas estão sendo ampliadas para níveis hierárquicos superiores.

Enfim, uma análise biogeográfica mostrou ainda que ao se dispersar do Pacífico em direção a outros mares, houve uma modificação na natureza dos diterpenos produzidos, talvez como adaptação a novos predadores herbívoros (TEIXEIRA e KELECOM, 1987).

CONCLUSÕES

Nossa abordagem quimiosistemática do gênero *Dictyota* permitiu confirmar a proximidade entre certas espécies (como *D. cervicornis*, *D. divaricata* e *D. linearis*), apontar classificações taxonômicas erradas, questionar a unicidade de *D. dichotoma*, e até prever a presença de uma classe de metabólitos numa alga, além de corrigir informações biogenéticas da literatura. Uma idéia da filogenia do gênero foi também obtida.

O conjunto destes resultados mostra o poder da metodologia aqui apresentada, a qual permite fazer previsões, o que é inerente à Ciência. Estamos longe da análise de um "finger print" e bem perto de poder esclarecer se um metabólito é primitivo ou evoluído.

AGRADECIMENTOS

Esta linha de pesquisa vem sendo desenvolvida em colaboração com Valéria L. Teixeira e Antônio M. Solé-Cava, professores do Departamento de Biologia Geral, Universidade Federal Fluminense. Agradecemos o apoio financeiro do CNPq.

REFERENCIAS

- BERGMANN, W. 1949. Comparative biochemical studies on the lipids of marine invertebrates with special reference to the sterols. *J. Mar. Res.*, New Haven 8: 137-176.
- _____. 1962. In *Comparative Biochemistry* (M. Florkin e H.S. Mason, eds), Vol. III, pp.103-162, Acad. Press, N.Y.
- BERQUIST, P.R.; HOLHEINZ, W. e OESTERHELT, G. 1980. Sterols from the Demospongiae. *Biochem. Syst. Ecol.*, Oxford, 8: 1-8.
- _____. e WELLS, R.J. 1983. Chemotaxonomy of the Porifera: the development and current status of the field. In: *Marine Natural Products Chemical and Biological Perspectives* (P.J. Scheuer, ed), vol. V, pp.1-50, Acad. Press, N.Y.
- _____.; LAWSON, M.P.; LAVIS, A. e CAMBIE, R.C. 1984. Fatty acid composition and the classification of the Porifera. *Biochem. Syst. Ecol.*, Oxford, 13: 63-84.
- BRONDZ, I. e OLSEN, I. 1986. Microbial Chemotaxonomy Chromatography, electrophoresis and relevant profiling techniques. Review. *J. Chrom.*, Amsterdam, 379: 367-411.
- BROTHERS, S.L. e DICKSON, L.G. 1980. Sterols of *Goniotrichum elegans*. *Phytochemistry*, Oxford, 19: 2357-2358.
- CIMINO, G.; DE STEFANO, S.; MINALE, L. e SODANO, G. 1975. Metabolism in Porifera III. Chemical patterns and the classification of the Demospongiae. *Comp. Biochem. Physiol.*, Oxford, 50B: 279-285.
- CRONQUIST, A. 1968. *The Evolution and Classification of Flowering Plants*, Nelson, London.
- DE LUCA, P.; DE ROSA, M.; MINALE, L. e SODANO, G. 1972. Marine sterols with a new pattern of side chain alkylation from the sponge *Aplysina* (= *Verongia*) *aerophoba*. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, London: 2132-2135.
- DE ROSA, M.; MINALE, L. e SODANO, G. 1973. Metabolism in Porifera II. Distribution of sterols. *Comp. Biochem. Physiol.*, Oxford, 46B: 823-837.
- FENICAL, W. 1978. Diterpenoids. In *Marine Natural Products Chemical and Biological Perspectives* (P.J. Scheuer, ed.), vol.II, pp.173-245, Acad. Press, N.Y.
- GERHART, D.J. 1983. The chemical systematics of colonial marine animals: an estimated phylogeny of the order Gorgonacea based on terpenoid characters. *Biol. Bull.*, New York, 164: 71-81.

- GOAD, L.J. 1978. The Sterols of Marine Invertebrates: Composition, Biosynthesis, and Metabolites. In *Marine Natural Products - Chemical and Biological Perspectives* (P.J. Scheuer, ed.), vol. II, pp. 75-172, Acad. Press, N.Y.
- GOTTLIEB, O.R. 1982. In: *Micromolecular Evolution, Systematics and Ecology, an essay into a novel botanical discipline*, Springer-Verlag, Berlin (1982), 6-11.
- GUPTA, K.C. e SCEUER, P.J. 1969. Zoanthid Sterols. *Steroids*, San Francisco, 13: 343-356.
- HOLLENBEAK, K.H. e SCHMITZ, F.J. 1977. Aplysinopsin: antineoplastic tryptophane derivative from the marine sponge *Verongia spengelli*. *Lloydia*, Pittsburgh, 40: 479-481.
- KAZLAUSKAS, R.; MURPHY, P.T.; WELLS, R.J. e DALY, J.J. 1979a. A new diterpene from the sponge *Aplysilla rosea*. *Tetr. Letters*, Oxford: 903-906.
- _____ ; MURPHY, P.T.; WELLS, R.J.; NOACK, K.; OBERHAENSLI, W. E. e SCHOENHOLZER, P. 1979b. A new series of diterpenes from Australian *Spongia* species. *Aust. J. Chem.*, Sidney, 32: 867-880.
- KELECOM, A. 1981. Studies of Brazilian Marine Invertebrates VIII - Zoanthosterol, a new sterol from the Zoanthid *Zoanthus sociatus* (Hexacorallia, Zoanthidea). *Bull. Soc. Chim. Belg.*, Brussel, 90: 971-976.
- _____. 1986. Utilização terapêutica de substâncias bioativas de origem marinha: do mito à realidade. Parte I. *Rev. Bras. Farm.*, Rio de Janeiro, 67: 77-104.
- _____. 1988. Utilização terapêutica de substâncias bioativas de origem marinha: do mito à realidade. Parte II. *Rev. Bras. Farm.*, Rio de Janeiro, 69: 53-70.
- _____ e KANNENGIESSER, G.J. 1979a. Chemical Constituents of *Verongia* Sponges I. A comparison between Brazilian and Mediterranean species. *Anais Acad. Brasil. Ciênc.*, Rio de Janeiro, 51: 633-638.
- _____ e KANNENGIESSER, G.J. 1979b. Chemical Constituents of *Verongia* Sponges II. Structures of two dibrominated compounds isolated from the Mediterranean sponge *Verongia aerongia aerophoba*. *Anais Acad. Brasil. Ciênc.*, Rio de Janeiro, 51: 639-642.

- _____ e SOLE-CAVA, A.M. 1981. Studies of Brazilian Marine Invertebrates IX. Comparative study of Zoanthid sterols I. The genus *Zoanthus*. *Mem. Inst. Butantan, São Paulo*, 44/45: 451-462 (1980/1981).
- _____ e SOLE-CAVA, A.M. 1982. Studies of Brazilian Marine Invertebrates X - Comparative study of Zoanthid sterols: The genus *Palythoa* (Hexacorallia, Zoanthidea). *Comp. Biochem. Physiol.* Oxford, 72B: 677-682.
- _____ ; SOLE-CAVA, A.M. e TEIXEIRA, V.L. 1988. Estudo quimiosistemático de algas pardas do gênero *Dictyota* (Phaeophyta, Dictyotaceae): taxonomia química versus índices de oxidação e de esqueleto. *Ciênc. Cult. (Supl)*, São Paulo, 40: 570.
- KUSUMI, T.; MUANZA-NKONGOLO D.; GOYA, M.; ISHITSUKA, M.; IWASHITA, T. e KAKISAWA, H. 1986. Structures of crenulacetals A,B,C, and D. The new diterpenoids from the brown algae of Dictyotaceae. *J. Org. Chem.*, Baltimore, 51: 384-387.
- LEE, W.L. e GILCHRIST, B.M. 1985. Carotenoid patterns in 29 species of sponges in the order Poecilosclerida (Porifera: Demospongiae): a possible tool for chemosystematics. *Mar. Biol.*, Berlin, 86: 21-35.
- LIAAEN-JENSEN, S. 1978. Marine Carotenoids. In *Marine Natural Products - Chemical and Biological Perspectives* (P.J. Scheuer, ed.), vol. II, pp.1-73, Acad. Press, N.Y.
- _____ : 1979. Carotenoids - A chemosystematic approach. *Pure and Appl. Chem.*, Oxford, 51: 661-675.
- MAKARIVA, T.N.; STONIK, V.A.; ALCOLADO, P. e ELYAKOV, G.B. 1981. Comparative study of the halogenated tyrosine derivatives from Demospongiae (Porifera). *Comp. Biochem. Physiol.*, Oxford, 68B: 481-484.
- MIRALLES, J.; DIOP, M.; FERRER, A. e KORNPROBST, J.-M. 1988. Sterol composition of the ahermatypic Zoantharia: *Palythoa senegambiensis* Carter and its commensal, the Decapoda *Diogenes ovatus* Miers. Inadequacy of sterol content for chemotaxonomy of *Palythoa* genus. *Comp. Biochem. Physiol.*, Oxford, 89B: 209-212.
- NIZAMUDDIN, M. e GERLOFF, J. 1979. New species and new combinations in the genus *Dilophus* J. Agardh. *Nova Hedwigia*, Weinheim, 31: 865-879.

- SOLE-CAVA, A.M. e KELECOM, A. 1988. Quimiotaxonomia de Gorgônias (Coelenterata) usando terpenos como marcadores. Uma análise crítica da literatura *Ciênc. Cult. (Supl.)*, São Paulo, 40: 557.
- SUN, H.H. e FENICAL, W. 1979. Hydroxydilophol, a new monocyclic diterpenoid from the brown alga *Dictyota masonii*, *J. Org. Chem.*, Baltimore, 44: 1354-1356.
- TANAKA, J. e HIGA, T. 1984. Hydroxydictyodial, a new antifeedant diterpene from the brown alga *Dictyota spinulosa*, *Chem. Letters*, Tokyo: 231-232.
- TEIXEIRA, V.L.; TOMASSINI, T. e KELECOM, A. 1985. Produtos naturais de organismos marinhos: uma revisão sobre os terpenos da alga parda *Dictyota* spp. *Química Nova*, São Paulo, 8: 302-313.
- _____ e A. KELECOM, A. 1987. Geographic distribution of the marine brown alga *Dictyota Lamouroux* (Dictyotales, Phaeophyta). *Neritica*, Pontal do Sul, 2 (Supl): 179-200.
- _____ e A. KELECOM, A. 1988. A Chemotaxonomic Study of Diterpenes from Marine Brown Algae of the Genus *Dictyota*. *Sci. Tot. Environ.*, Amsterdam, 75: 271-283.
- _____ e A. KELECOM, A. 1989. Chemotaxonomy of Dictyotales (Phaeophyta) 2. The "*Dictyota*" group. *Insula*, Florianópolis, publicação seguinte.
- THEOBALD, N.; WELLS, R.J. e DJERASSI, C. 1978. Minor and Trace Sterols in Marine Invertebrates 8. Isolation, structure elucidation, and partial synthesis of two novel sterols - stelliferasterol and isostelliferasterol. *J. Am. Chem. Soc.*, Washington, 100: 7677-7684.
- TRINGALI, C.; PIATTELLI, M. e NICOLOSI, G. 1986. Fasciola-7, 18-dien-17-al, a diterpenoid with a new tetracyclic ring system from the brown alga *Dilophus fasciola*. *J. Natl. Prod.*, Pittsburgh, 49: 236-243.
- TYMIAK, A.A.; RINEHART, K.L. Jr e BAKUS, G.J. 1985. Constituents of morphologically similar sponges. *Aplysina* and *Smenospongia* species. *Tetrahedron*, Oxford, 41: 1039-1047.

LEGENDAS DAS FIGURAS

FIGURA 1 - Gráfico dos índices de avanço evolutivo dos esqueletos (EAs) versus os índices de oxidação média (EAo).

1: *Dictyota acutiloba*; 2: *D. binghamiae*; 3: *D. cervi-cornis*;
4: *D. crenulata*; 5: *D. dentata*; 6: *D. dichotoma*; 7: *D. divaricata*;
8: *D. flabellata*; 9: *D. indica*; 10: *D. linearis*; 11: *D. masonii*;
12: *D. prolificans*; 13: *D. spinulosa*; 14-18: *Dictyota* sp-1 a sp-5.

FIGURA 2 - Gráfico dos índices de avanço evolutivo do esqueleto (EAs) versus os índices de oxidação média (EAo) considerando a literatura até fim de 1988 e excluindo as duas espécies de *Dilophus* (n.12 e n.14).

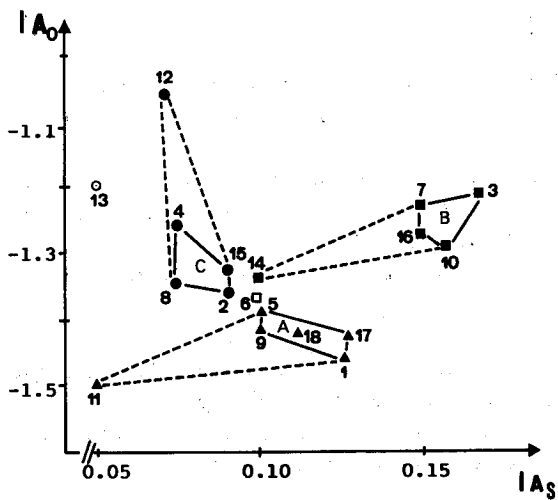


Figura 1 : diterpenos do gênero *Dictyota*
 $|A_s$ x $|A_0$ (literatura até 1985)

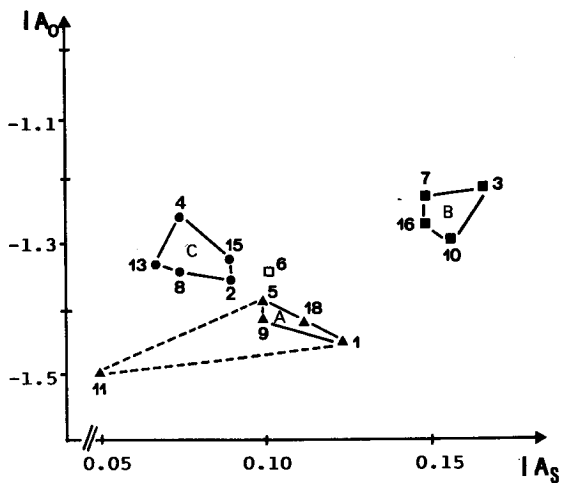


Figura 2 : diterpenos do gênero *Dictyota*
 $|A_s$ x $|A_0$ (literatura até 1988)