

4 The following abbreviations are used throughout this paper: Moa = (+)-6-methyloctanoyl residue; Dab = α,γ -diaminobutyric acid residue; $\rightarrow$ = C to N bond in $-\text{CO}-\text{NH}-$; $\rightarrow(\alpha)\text{Dab}$ = $\rightarrow$ Dab; $\rightarrow(\gamma)\text{Dab}$ = $\rightarrow$ Dab.

the authors were able to propose the following four possible structures:

- I 7 α -type: Moa $\rightarrow$ (α)Dab $\rightarrow$ Thr $\rightarrow$ Ser $\rightarrow$ cyclo-[(α)Dab $\rightarrow$ (α)Dab $\rightarrow$ Leu $\rightarrow$ Thr $\rightarrow$ (α)Dab $\rightarrow$ (α)Dab $\rightarrow$ Thr(γ) $\rightarrow$]
 II 8 γ -type: Moa $\rightarrow$ (α)Dab $\rightarrow$ Thr $\rightarrow$ cyclo-(γ)Dab $\rightarrow$ (α)Dab $\rightarrow$ Leu $\rightarrow$ Thr $\rightarrow$ (α)Dab $\rightarrow$ (α)Dab $\rightarrow$ Thr $\rightarrow$ Ser(α) $\rightarrow$
 III 5 γ -type: Moa $\rightarrow$ (α)Dab $\rightarrow$ Thr $\rightarrow$ (α)Dab $\rightarrow$ (α)Dab $\rightarrow$ Thr $\rightarrow$ cyclo-(γ)Dab $\rightarrow$ (α)Dab $\rightarrow$ Leu $\rightarrow$ Thr $\rightarrow$ Ser(α) $\rightarrow$
 IV 4 α -type: Moa $\rightarrow$ (α)Dab $\rightarrow$ Thr $\rightarrow$ (α)Dab $\rightarrow$ (α)Dab $\rightarrow$ Thr $\rightarrow$ Ser $\rightarrow$ cyclo-[(α)Dab $\rightarrow$ (α)Dab $\rightarrow$ Leu $\rightarrow$ Thr(γ) $\rightarrow$]

By applying our technique with NAGARSE⁵ (Subtilopeptidase A [EC 3.4.4.16]) to polymyxin D₁ we obtained two key peptides, Moa $\rightarrow$ (α)Dab $\rightarrow$ Thr, and D-Ser $\rightarrow$ cyclo-[(α)Dab $\rightarrow$ (α)Dab $\rightarrow$ D-Leu $\rightarrow$ Thr $\rightarrow$ (α)Dab $\rightarrow$ (α)Dab $\rightarrow$ Thr(γ) $\rightarrow$], which were helpful in deducing the

full amino acid sequence of polymyxin D₁. The chemical structure of polymyxin D₁ was thus considered to be of the 7 α -type like those of colistin⁶, circulin⁷, and polymyxin B⁸.

We also attempted to confirm the proposed 7 α -type structure of polymyxin D₁ by an application of N $\rightarrow$ O rearrangement in concentrated sulphuric acid for 16 h at 21°C. The following five peptides, (I) Moa $\rightarrow$ (α)Dab, (II) Moa $\rightarrow$ (α)Dab $\rightarrow$ Thr, (III) intact polymyxin D₁, (IV) Ser $\rightarrow$ cyclo-[(α)Dab $\rightarrow$ (α)Dab $\rightarrow$ Leu $\rightarrow$ Thr $\rightarrow$ (α)Dab $\rightarrow$ (α)Dab $\rightarrow$ Thr(γ) $\rightarrow$], (V) Thr $\rightarrow$ Ser $\rightarrow$ cyclo-[(α)Dab $\rightarrow$ (α)Dab $\rightarrow$ Leu $\rightarrow$ Thr $\rightarrow$ (α)Dab $\rightarrow$ (α)Dab $\rightarrow$ Thr(γ) $\rightarrow$], obtained from the rearranged products also supported the 7 α -type structure for polymyxin D₁.

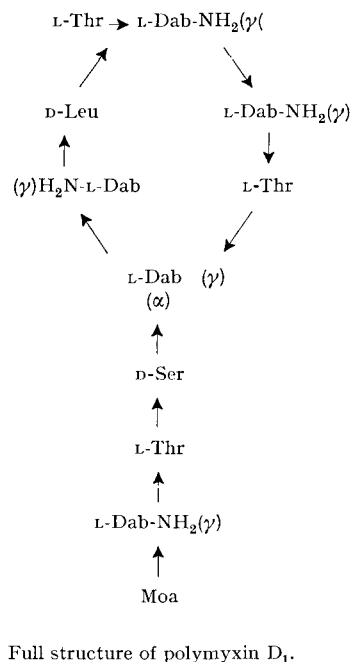
Thus, polymyxin D₁ must have the structure shown in the Figure.

The enzymatic hydrolysis of polymyxin D₂ gave almost the same spots in paper chromatography and thin layer chromatography as those obtained from polymyxin D₁. The fatty acid which was isolated from the acid hydrolysate of polymyxin D₂ was identified as isooctanoic acid by gas chromatography. It was therefore considered that the structure of polymyxin D₂ might be the same as that of polymyxin D₁, except for having isooctanoic acid instead of (+)-6-methyloctanoic acid.

Zusammenfassung. Es wird über die Strukturaufklärung von Polymyxin D₁, einem Antibioticum aus *Bacillus polymyxa* ATCC 10401, berichtet, dem die Formel der Figur zukommt.

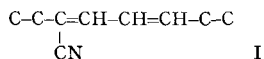
K. HAYASHI, Y. SUKETA,
K. TSUKAMOTO, and T. SUZUKI

*Institute for Protein Research, Osaka University,
Osaka (Japan), January 13, 1966.*



Die Konstitution des Borrelidins

Das Antibioticum Borrelidin wurde im Jahre 1949 von BERGER, JAMPOLSKY und GOLDBERG aus einem Actinomyceten-Stamm als eine farblose lipophile Carbonsäure isoliert¹. Die damals abgeleitete Bruttoformel, C₂₈H₄₃NO₆, wurde 1965 durch eine massenspektroskopische Molekulargewichtsbestimmung bestätigt, und auf Grund von spektroskopischen Untersuchungen konnten ANDERTON und RICKARDS² als Chromophor die Gruppierung I ableiten.



Ferner wurden 2 acetylierbare sekundäre Hydroxylgruppen nachgewiesen. Die restlichen 2 Sauerstoffatome liegen gemäß dem IR-Absorptionsspektrum in einer Ester- oder Lactongruppierung vor, wobei auf Grund der massenspektroskopischen Fragmentierung der letzteren der Vorzug gegeben wurde².

¹ J. BERGER, L. M. JAMPOLSKY und M. W. GOLDBERG, Arch. Biochem. Biophys. 22, 476 (1949).

² K. ANDERTON und R. W. RICKARDS, Nature 206, 269 (1965). – M. LUMB, P. E. MACEY, J. SPYVEE, J. M. WHITMARSH und R. D. WRIGHT, Nature 206, 263 (1965).