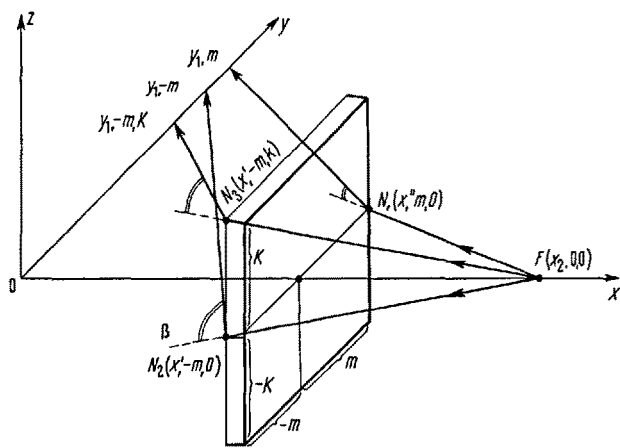


No.	β	x'	x''	x_2	m	$y_{1,m}$	$y_{1,-m}$	K	$y_{1,-m,k}$
1	45°	50	50.5	100	0.4	51.723	48.806	0.4	48.795
2	45°	50	50.5	100	0.2	51.110	49.402	0.2	49.398
3	30°	50	50.5	100	0.2	29.629	28.401	0.2	28.398
4	30°	50	50.5	150	0.2	29.492	28.534	0.2	28.533
5	1°	50	50.5	100	0.2	1.286	0.473	0.2	0.375
6	1°	50	50.5	100	0.1	1.084	0.673	0.1	0.649
7	1°	25	25.5	50	0.05	0.547	0.336	0.05	0.324
8	0°30'	275	277.5	452.5	0.02	2.475	2.349	0.02	2.346

No.	$y_{1,-m}-y_{1,-m,k}$	Δl	$\Delta l'$	Y_{av}	Y'_{av}	β_{av}	β'_{av}
1	0.011	2.928	2.917	50.259	50.265	45°00'18"	45°00'30"
2	0.004	1.712	1.708	50.254	50.256	45°00'08"	45°00'12"
3	0.003	1.231	1.228	29.014	29.015	30°00'05"	30°00'10"
4	0.001	0.959	0.958	29.012	29.013	30°00'02"	30°00'04"
5	0.098	0.911	0.813	0.831	0.880	0°56'48"	1°00'10"
6	0.024	0.435	0.411	0.867	0.879	0°59'16"	1°00'06"
7	0.012	0.223	0.211	0.436	0.442	0°59'17"	1°00'06"
8	0.003	0.129	0.126	2.411	2.413	0°30'00"	0°30'01"



рефлексов - прямая, параллельная плоскости образца (рисунок).

G. V. DAVYDOV and L. J. VASILEVSKAYA

Chair of Solid State Physics, Pedagogical State
Institute, Moskva G-435 (USSR),
10 January 1968.

¹ G. V. DAVYDOV, Physica Status Solidi 18, 41 (1966).
² G. V. DAVYDOV, Physica Status Solidi 18, K 145 (1966).

Umlagerung von Pinen-nitrosochlorid in 6-Chlor-Campheroxim

Wird dimeres Pinen-nitrosochlorid in Benzol gelöst, so geht es zunächst in die monomere Form über und lagert sich – erkennbar am Verschwinden der blauen Farbe – anschließend in die entsprechende Oximverbindung um. Aus dieser wird nach kurzer Zeit eine Molekel HCl abgespalten, wobei Pinocarvonoxim (I) entsteht. Diese Reaktion lässt sich vermeiden, wenn der benzolischen Lösung des Pinen-nitrosochlorids rasch die etwa fünffache Menge Kieselgel zugesetzt wird. Nach dem vollständigen Entfernen des Lösungsmittels im Kaltluftstrom wird das Kieselgel mit der adsorbierten monomeren Verbindung säulenchromatographisch mit Petroläther/Äther eluiert. Beim Einengen der blaufärbten Fraktionen erhält man in nahezu quantitativer Ausbeute eine farblose kristalline Verbindung vom Schmp. 182 °C.

Auf Grund der Elementaranalyse und des Molekulargewichtes (= 201, bestimmt durch das Massenspektrum)

kommt ihr die Summenformel C₁₀H₁₆ONCl zu. Die Verbindung ist in polaren und schwach polaren Lösungsmitteln sowie in Säuren und Alkalien löslich. Das IR-Spektrum zeigt bei 3283 cm⁻¹ eine OH-Bande, die auf Grund ihrer Lage dem Hydroxyl einer Oximgruppe zuzuordnen ist. Eine Bande bei 931 cm⁻¹ weist auf eine Cyclohexan-Grundstruktur hin; Banden bei 1367 und 1386 cm⁻¹ lassen auf geminale Methylgruppen schließen. Das 60-MHz-Kernresonanz-Spektrum weist neben den Signalen für 3 Methylgruppen bei 0,88, 0,98 und 1,08 ppm bei 8,9 ppm ein deutliches Singulett für das Proton der Oximgruppe auf. Ein bei 4,2 ppm auftretendes Multiplett ordnen wir einem Proton zu, dessen Signal durch einen negativen Substituenten nach tieferem Feld verschoben ist und das mit zwei benachbarten Protonen koppelt.

Alle bisherigen Beobachtungen weisen darauf hin, dass die von uns isolierte Verbindung der Struktur des bisher

noch nicht beschriebenen 6-Chlor-Campheroxims (II) entspricht. Über chemischen Abbau und Stereochemie dieser Verbindung wird gesondert berichtet.

6-Chlor-Campheroxim entsteht auch als Nebenprodukt beim Einwirken von Nitrosylchlorid auf α -Pinen sowie bei der Reaktion von Chlorwasserstoff mit Pinocarvonoxim. Die hierbei erzielten Ausbeuten sind jedoch nur gering.

Im Zuge der Konstitutionsaufklärung des 6-Chlor-Campheroxims stellten wir uns zu Vergleichszwecken «Pinocarvonoximhydrochlorid»¹ her.

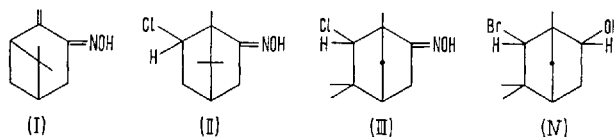
Das NMR-Spektrum dieser Verbindung zeigt neben den Signalen für die Methylgruppen (1,0, 1,16 und 1,26 ppm) und dem Singulett des Oxim-Protons bei 8,7 ppm ein weiteres Singulett bei 3,7 ppm. Das Auftreten dieses Signals sowie das Fehlen einer charakteristischen Bande für die Partialstruktur $\text{Cl}-\text{C}-\text{CH}_3$ ² schliesst die von TREIBS¹ vorgeschlagene Struktur eines Pinan-Derivates aus. Eine Camphan-Struktur kommt ebenfalls nicht in Betracht. Dagegen lässt sich das Singulett gut durch das Isofenchan-Grundgerüst erklären. Es entspricht danach dem Proton

C₆, das durch den stark negativen Cl-Substituenten am gleichen C-Atom nach tieferem Feld verschoben wird. Der Verbindung von TREIBS¹ muss daher die Struktur des 6-Chlor-Isofenchonoxims (III) zugeschrieben werden. Unsere Ergebnisse ergänzen Feststellungen von HARTSHORN und WALLIS³, wonach beim Einwirken von Bromwasserstoff auf Pinocarveol ebenfalls ein Derivat des Isofenchans, und zwar der 6-Brom-Isofenchylalkohol (IV) entsteht.

Summary. The nitrosochloride of pinene dissolved in benzene will be transformed quantitatively by adsorbing to SiO_2 to the not yet described 6-chlor-campheroxim. This compound is also a by-product in the reaction of α -pinene with nitrosylchloride.

C. H. BRIESKORN und W. RUSSOW⁴

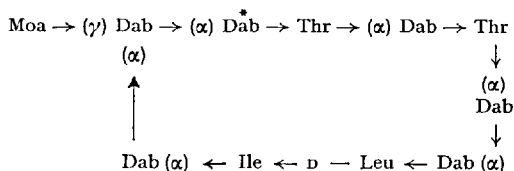
*Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität, 87 Würzburg (Deutschland),
21. Februar 1968.*



- 1 W. TREIBS, M. MÜHLSTÄDT, R. MEGGES und J. KLOTZ-HERDMANN, Justus Liebigs Annln Chem. 634, 118 (1960).
- 2 L. M. JACKMAN, *Application of NMR in Organic Chemistry* (London-Oxford-New York-Paris 1959, Pergamon Press 1959).
- 3 M. P. HARTSHORN and A. F. A. WALLIS, *Chem. Ind.* 1878 (1963).
- 4 Teil der Dissertation W. Russow, Univ. Würzburg 1967.

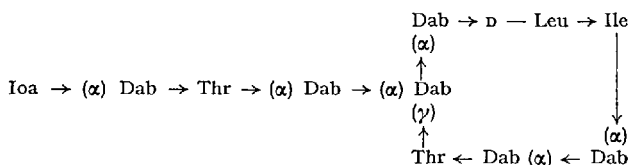
Chemical Structure of Circulin B

In 1949 circulins A and B were isolated from the culture fluid of *Bacillus circulans* Q-19¹. In 1958 KOFFLER and KOBAYASHI² reported that the chemical structures of these antibiotics are cyclic decapeptides, and circulin B has a similar structure to circulin A, with the exception that the Moa³ is attached through the γ -amino group of the Dab marked by an asterisk in the structure of circulin A (Scheme 1).



Scheme 1. Chemical structure for circulin B by KOFFLER and KOBAYASHI²

This seemed to be very unusual in the view of our results obtained in studies of the chemical structures of polymyxin series antibiotics⁴. Namely, colistins A and B, polymyxins B₁ and B₂, or polymyxins D₁ and D₂ differ from each other only in the nature of their fatty acid components. The result of our re-examination now proves the structure of circulin B to be that shown in Scheme 2.



Scheme 2. Full structure for circulin B

Circulin B was isolated from the culture fluid of *B. circulans* ATCC 14040 by ion exchange chromatography (Amberlite IRC-50, H⁺-form) and by countercurrent distribution. The amino acid composition of the purified circulin B was confirmed as L-Thr:D-Leu:L-Ile:L-Dab in the molar ratio of 2:1:1:6. The methyl ester derivative of the fatty acid isolated from the acid hydrolysate of circulin B was found to be isooctanoic acid methyl ester by gas chromatography. This result conflicted with the report of KOFFLER and KOBAYASHI² that circulin B

- 1 F. J. MURREY, P. A. TETRAUL, O. W. KAULMANN, H. KOFFLER, D. H. PETERSON and D. R. COLINGSWORTH, *J. Bact.* 57, 305 (1949). - D. H. PETERSON and L. N. REINEKE, *J. biol. Chem.* 181, 95 (1949). - J. H. DOWLING, H. KOFFLER, H. C. REITZ, D. H. PETERSON and P. A. TETRAUL, *Science* 116, 147 (1952).
- 2 H. KOFFLER and T. KOBAYASHI, *Abstr. Div. Biol. Chem. Ann. Chem. Soc., San Francisco*, April 13-18 (1958).
- 3 The following abbreviations are used throughout this paper; Moa, (+)-6-methyloctanoyl residue; Ioa, isooctanoyl residue; Dab, α,γ -diaminobutyric acid residue; DNP, 2,4-dinitrophenyl residue; $\rightarrow$ = C to N bond in $-\text{CO}-\text{NH}-$; $\rightarrow$ (α) Dab = $\rightarrow$ Dab; $\rightarrow$ (γ) Dab = $\rightarrow$ Dab.
- 4 T. SUZUKI, H. INOUE, K. FUJIKAWA and Y. SUKETA, *J. Biochem.* 54, 25 (1963). - T. SUZUKI, H. INOUE, K. FUJIKAWA and S. NAGASAWA, *J. Biochem.* 54, 173 (1963). - T. SUZUKI, K. HAYASHI and K. FUJIKAWA, *J. Biochem.* 54, 412 (1963). - T. SUZUKI and K. FUJIKAWA, *J. Biochem.* 56, 182 (1964). - T. SUZUKI, K. HAYASHI, K. FUJIKAWA and K. TSUKAMOTO, *J. Biochem.* 56, 335 (1964). - K. FUJIKAWA, Y. SUKETA, K. HAYASHI and T. SUZUKI, *Experientia* 21, 307 (1965). - K. HAYASHI, Y. SUKETA, K. TSUKAMOTO and T. SUZUKI, *Experientia* 22, 354 (1966).