

# Acetolyse des 4-*O*-Methylglukuronoxylans

A. EBRINGEROVÁ und I. ŠIMKOVIC

*Chemisches Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,  
809 33 Bratislava*

Eingegangen am 15. Mai 1978

Es wurde ein zweistufiges Verfahren zur partiellen Acetolyse des 4-*O*-Methylglukuronoxylans ausgearbeitet, bei dem in der ersten Stufe das Polysaccharid im Acetolysemedium bei niedriger Temperatur acetyliert und gelöst und in der zweiten Stufe bei erhöhter Temperatur acetolysiert wird. Mittels Elutionschromatographie auf Kieselgelsäulen wurden aus dem Acetolysat  $\alpha$ -Acetate der Xylooligosaccharide (DP = 2—5), sowie Fraktionen von acetylierten höheren Xylooligosacchariden und Xylooligouroniden, die näher nicht identifiziert wurden, isoliert.

A two-step procedure for acetolysis of (4-*O*-methylglucurono)xylan has been elaborated. In the first step, the polysaccharide treated at subambient temperature with the acetolysis mixture is acetylated and goes into solution; the acetolysis takes place during the second stage of the process, carried out at elevated temperature.  $\alpha$ -Acetates of xylooligosaccharides (DP = 2—5) as well as higher neutral and uronic acid-containing oligosaccharides (not identified) have been isolated from the acetolyzate by column chromatography on silica gel.

Разработан двухступенный ход частичного ацетолиза 4-*O*-метилглюкуроноксилана у которого в первой степени в ацетилирующей среде с пониженной температурой полисахарид ацетируется и растворяется, и во второй степени с повышенной температурой происходит ацетолиз. Из продуктов ацетолиза с помощью элюционной хроматографии в колонке с силикагелем изолированы  $\alpha$ -ацетаты ксилоолигосахаридов (СП = 2—5) как и фракции ацетатов ксилоолигосахаридов и ксилоолигоуронидов до сих пор точнее не определенных.

Eine der partiellen Degradationsmethoden der Polysaccharide, die einerseits zur Strukturanalyse, andererseits zur Gewinnung von Oligosacchariden dient, ist die partielle Acetolyse. In der Strukturanalyse wird sie häufig als Ergänzung der Säurehydrolyse angewendet, da sie unterschiedliche glykosidische Bindungen attackiert [1—3] und im Vergleich zu dieser nicht mit dem Risiko der Transglykosidierung [1] belastet ist. Außerdem dienen die so entstandenen Acetate als

Zwischenprodukte der Synthese verschiedener Oligosaccharidderivate. Die Acetolyse wurde bei verschiedenen Polysacchariden angewandt [2, 4, 5], in umfassendem Ausmaß jedoch bei der Cellulose, und zwar zur Zubereitung von Cellodextrinen, der homologen Reihe der  $\alpha$ -Acetate, von Zwischenprodukten bei der Herstellung der  $\beta$ -Acetate, von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glykosiden der Cellooligosaccharide und deren Acetyl-derivate [6—11]. Technologisch wurde sie zu einem Herstellungsverfahren der Oktaacetyl- $\alpha$ -cellobiose, resp. der Cellobiose entwickelt [2]. Außer der Arbeit von Haworth und Mitarb. [12], welche mittels der Acetolyse des Dimethylxylans die pyranoide Struktur der Xyloseeinheiten im nativen Xylan bewiesen haben, fanden wir in der zugänglichen Literatur keine Erwähnungen über die Acetolyse der Xylane. In der vorliegenden Arbeit haben wir uns zwecks Herstellung von Xylooligosacchariden mit der partiellen Acetolyse eines 4-*O*-Methylglukuronoxylans befaßt.

### Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte bestimmten wir auf dem Koflerblock. Die optische Drehung wurde mit dem Perkin—Elmer Polarimeter (Modell 141) bei 21°C in Chloroform, resp. 1% NaOH gemessen. Die Methoxyle wurden nach *Viebeck* und *Brecher* [13], die Acetylye nach *Meier* [14] bestimmt. Die Elementaranalyse wurde auf dem Perkin—Elmer Elementaranalysator (Modell 240), die Massenspektrometrie auf dem Spektrometer JMS-D100 (70 eV) bei einer Elektronenemission von 300  $\mu$ A durchgeführt. Die UR-spektrophotometrischen Messungen wurden mit der KBr-Technik, oder in Chloroform auf den Geräten Beckmann IR-5A und UR-10 (Zeiss, Jena) durchgeführt.

Zur Dünnschichtchromatographie benützten wir Kieselgel GF<sub>254</sub> (Merck, Typ 60, Darmstadt) auf Glasplatten und Cellulosefertigplatten (Lucefol-Quick, Lachema, Brno), zur Papierchromatographie das Whatman-Papier Nr. 1. Die präparative Säulenchromatographie wurde auf Kieselgel (Merck, A.G., Darmstadt) durchgeführt, das vor der Trockenfüllung bei dem Gewichtsverhältnis von Probe und Kieselgel von ca. 1 : 100 mit der flüssigen Phase bis zu 40% konditioniert wurde.

Als Laufmittel dienten: *A.* Chloroform—Aceton 4 : 1, *B.* Chloroform—Aceton 6 : 1, *C.* Benzol—Aceton 6 : 1, *D.* Benzol, *E.* Äthanol—Essigsäure 1 : 1, *F.* Äthylacetat—Essigsäure—Wasser 18 : 7 : 8, *G.* Äthylacetat—Essigsäure—Ameisensäure—Wasser 18 : 3 : 1 : 4, *H.* Äthylacetat—Pyridin—Wasser 8 : 2 : 1. Zur Detektion auf Kieselgelplatten benützten wir 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Äthanol, mit anschließender Erhitzung der Platten bis zur konstanten Intensität der Flecken, auf Papier Aniliniumhydrophthalat in Aceton mit nachfolgender Erhitzung bei 105°C während 5 Minuten. Die chromatographische Beweglichkeit  $R_{\text{xy}}$  der Komponenten wurde auf die der synthetisch zubereiteten Tetra-*O*-acetyl- $\beta$ -D-xylopyranose, resp. der D-Xylose bezogen.

Zur Identifizierung der Oligosaccharide verwendeten wir eine synthetisch hergestellte Xylobiose und ihr Per-*O*-acetyl-derivat ( $\beta$ -Anomer) [15] sowie die durch partielle Säurehydrolyse gewonnene 4-*O*-Methyl-D-glukuronsäure und Fraktion von Xylooligosacchariden und Xylooligouroniden [16]. Die Deacetylierung wurde mit Natriummethanolat in wasserfreiem Methanol [8], resp. in wäßriger Laugelösung [1] durchgeführt.

*Ausgangsmaterial*

Zum Studium der partiellen Acetolyse verwendeten wir eine chemisch homogene Fraktion des 4-O-Methylglukuronoxylans, die in der zweiten Stufe der Fraktionsextraktion [17] von Buchenholocellulose isoliert worden war und deren Analysedaten in Tabelle 1 angeführt sind. Das Xylan wurde in drei verschiedenen Formen (*a*, *b*, *c*) angewandt. Die Form *a* erhielten wir durch Trocknung des mit Äthanol und Aceton gefällten und entwässerten Xylans über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, die Form *b* durch Lyophilisierung der wäßrigen Suspension des gefällten Xylans. Die Gelform *c* wurde durch Quellung einer genauen Menge der Form *a* in Wasser (Hydromodul 1 : 10) über Nacht, mit nachfolgendem Abdampfen der Hälfte der zugegebenen Wassermenge im Vakuum, zubereitet.

Tabelle 1

Analytische Daten des 4-O-Methylglukuronoxylans

[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> ( <i>c</i> 1,5 in 1% NaOH)	OCH <sub>3</sub> %	Molverhältnis Xyl/MeUA	
		<i>a</i>	<i>b</i>
60,2°	2,12	9,4 : 1	9,2 : 1

*a*) Aus Methoxylgehalt berechnet; *b*) jodometrisch bestimmt [18].

Xyl = D-Xylose; MeUA = 4-O-Methyl-D-glukuronsäure.

*Acetolyse des Xylans*

Das Acetolysegemisch wurde aus Eisessigsäure, Essigsäureanhydrid und Katalysator in Volumenverhältnissen, die in Tabelle 2 angeführt sind, durch kräftiges Rühren und intensive Kühlung (<10°C) zubereitet. Das Xylan wurde stufenweise während einer bestimmten Zeitspanne und Temperatur in das Acetolysegemisch unter ständigem intensivem Rühren eingeführt. Nach Beendigung der Xylanzugabe wurde die Acetolyse bei verschiedenen Temperaturen und Zeitdauer durchgeführt. Die jeweilig angewendeten Bedingungen der Acetolyse sind in Tabelle 2 unter den Versuchen I—VI angeführt. Der Xylanrückstand nach der Acetolyse wurde abfiltriert, mit der halben Menge des benützten Essigsäureanteils und nachfolgend mit Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Das Acetolysefiltrat samt dem Essigsäurefiltrat wurde unter intensivem Rühren in eiskaltes destilliertes Wasser gegossen. Nach Neutralisation des Gemisches mit Natriumbicarbonat und Abstehen über Nacht folgte die Extraktion des Acetolyseproduktes mit Chloroform (3 × 200 ml bei 5 g Einwaage des Xylans). Das Chloroformextrakt wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, mit wasserfreiem Natriumsulphat getrocknet und im Vakuum eingedampft.

Im Verlauf der Acetolyse wurde auf Kieselgöldünnschichten visuell (Laufmittel A oder C) das Verhältnis der Oligosaccharidacetate und des Xyloseacetates verfolgt und bei heftigerem Anstieg des Xyloseanteils die Acetolyse abgebrochen. Das isolierte Acetolyseprodukt (0,5—0,8 g) wurde in einer minimalen Menge von Benzol gelöst und auf eine

Tabelle 2

Acetolyse des 4-*O*-Methylglukuronoxylans\*

Versuch	Xylan		Reaktionsbedingungen							Acetolyseprodukt					Xylanrückstand		
	Form	Ein- waage g	Hydro- modul w/v	Acetolysierungsgemisch			Xylanzugabe		Acetolyse		Ausbeute %	OCH <sub>3</sub> %	[α] <sub>D</sub>	F <sub>n</sub> <sup>****</sup> %	F <sub>s</sub> %	Ausbeute %	OCH <sub>3</sub> %
				Essigsäure	Acetan- hydrid	Katalysator	°C	St.	°C	St.							
I	a	5	1 : 9	10	10	1**	40	6	23	24	24,1	—	—	8,1	—	62,0	—
II	a	5	1 : 9	10	10	1**	40	6	23	60	31,8	—	—	10,2	—	44,5	—
III	b	5	1 : 9	10	10	0,1***	30	6	40	48	29,1	—	—	9,5	—	59,6	1,95
IV	c	5	1 : 60	10	5	0,1***	25	4	23	24	68,2	1,40	-64,4	23,5	5,5	14,9	1,47
V	c	1	1 : 80	10	10	0,1***	0—5	3	—	—	70,1	1,38	-75,2	—	—	—	—
VI	c	5	1 : 80	10	10	0,1***	0—5	3	40	24	69,0	—	—	49,9	18,1	S	—

\* Alle Ausbeuten sind auf die Einwaage des Ausgangsxylans bezogen.

\*\* Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

\*\*\* 70% HClO<sub>4</sub>.

\*\*\*\* Per-*O*-acetylxylose einbezogen.

S — Spuren.

Kieselgelsäule ( $2 \times 7$  cm) aufgetragen. Durch Elution der Säule mit 800—1000 ml des Laufmittels *D* erhielten wir die Fraktion  $F_n$  (neutrale Oligosaccharide) und nachfolgend mit 1000 ml des Laufmittels *E* die Fraktion der sauren Oligosaccharide  $F_s$ . Die Fraktion  $F_s$  wurde nach Entfernen der  $\text{Na}^+$ -Ionen mittels Dowex 50 W ( $\text{H}^+$ -Form) in Methanol mit Diazometan methyliert. Die Ausbeute der Acetolyseprodukte und Fraktionen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

### Isolierung der Produkte der partiellen Acetolyse des Xylans

Das Acetolyseprodukt aus dem Versuch VI (5 g), in 10 ml Chloroform gelöst, trugen wir auf eine Kieselgelsäule ( $4,5 \times 80$  cm) auf. Durch Gradientenelution mit jeweils 2000 ml der Mischung Benzol—Aceton mit sinkendem Verhältnis der Komponenten 30—10 : 1 erhielten wir sechs Fraktionen. Nachfolgend wurde der Rest mit 4000 ml des Laufmittels *E* eluiert. Die Fraktionen  $F_2$ — $F_6$  wurden auf kleineren Kieselgelsäulen mit dem Laufmittel *B* bis zur chromatographischen Reinheit rechromatographiert. Die Ausbeuten der Fraktionen sind in Tabelle 3 angeführt.

#### Fraktion $F_1$

Ein Gemisch der Anomere der Tetra-*O*-acetyl-D-xylose,  $[\alpha]_D = +52,1^\circ$  (*c* 1,3), das etwa 30% des  $\beta$ -Anomers, aufgrund der bekannten optischen Drehungswerte der beiden Anomere [19] berechnet, enthält. Nach Deacetylierung [8] wurde Xylose chromatographisch (Laufmittel *F—H*) identifiziert.

#### Fraktion $F_2$

Sirup mit  $[\alpha]_D = +3,8^\circ$  (*c* 1,64). Das Massenspektrum des Stoffes war identisch mit dem des  $\beta$ -Anomers der Hexa-*O*-acetyl- $\alpha$ -xylobiose [15]. Die Molekularmasse des Dimers wurde durch die Peake  $baA_1$  und  $baA_2$  mit *m/e* 475, resp. 415 (Terminologie nach Kováčik und Mitarb. [20]) sowie auch durch die Peake der  $[M-\text{AcOH}-\text{CH}_2\text{CO}]^+$ -Ionen bei *m/e* 432 bestätigt. Die Ionen der Serie  $aA_1$  mit *m/e* 259, 199, 157, 139, 97 bestätigen als nichtreduzierende  $\alpha$  Einheit des Dimers die Per-*O*-acetylpentapyranose. Nach Deacetylierung [8] wurde die Fraktion Xylobiose chromatographisch (Laufmittel *F—H*) identifiziert. Daraus und aus dem bekannten optischen Drehungswert des  $\beta$ -Anomers der Xylobiose  $[\alpha]_D = -75^\circ$  [19] folgert, daß es sich bei der Fraktion  $F_2$  hauptsächlich um das  $\alpha$ -Anomer der Hexa-*O*-acetyl- $\alpha$ -xylobiose handelt.

Für  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_{15}$  (534) berechnet: 49,44% C, 5,62% H; gefunden: 49,01% C, 5,71% H.

#### Fraktion $F_3$

Aus Methanol kristallisierte die Okta-*O*-acetyl- $\alpha$ -xylotriose;  $[\alpha]_D = -30,8^\circ$  (*c* 1,53), Schmp. = 189—191°C. Die Molekularmasse des Trimers wurde durch die Peake der Molekül- und  $[M+43]^+$ -Ionen mit *m/e* 750, resp. 793, zusammen mit den Ionen  $cabA_1$  bei *m/e* 691 bestätigt. Ionen der Serie  $aA_1$  bestätigen abermals die Per-*O*-acetylpentapyranose

Tabelle 3

Ausbeute\* der per-*O*-acetylierten Xylooligosaccharide, die aus dem Acetolysat des 4-*O*-Methylglukuronoxylans isoliert wurden

Fraktion	Komponente	Nach erster Fraktionierung		Nach Rechromatographie				Kristalline Produkte	
		Ausbeute		Ausbeute		$R_{xy}$		Ausbeute	
		g	%	g	%	A	C	mg	%
$F_1$	Tetra- <i>O</i> -acetyl-D-xylopyranose	1,04	12,7	—	—	1,00	1,00	—	—
$F_2$	Hexa- <i>O</i> -acetyl- $\alpha$ -xylobiose	0,46	5,6	0,29	3,5	0,78	0,71	—	—
$F_3$	Okta- <i>O</i> -acetyl- $\alpha$ -xylotriase	0,41	5,0	0,12	1,5	0,65	0,56	54	0,7
$F_4$	Deka- <i>O</i> -acetyl- $\alpha$ -xylotetraose	0,50	6,1	0,28	3,4	0,53	0,43	96	1,2
$F_5$	Dodeka- <i>O</i> -acetyl- $\alpha$ -xylopentaose	0,28	3,4	0,09	1,1	0,39	0,31	85	1,0
$F_6$	Gemisch höherer Xylooligosaccharide DP > 5	0,52	6,3	—	—	<0,39	<0,31	—	—
$F_7$	Rest	1,71	20,9	—	—	Start	Start	—	—

\* In % auf die Einwaage des Xylans ( $\alpha$ -Form) bezogen.

als  $\alpha$  Einheit des Trimers. Nach Deacetylierung [8] der Fraktion wurde chromatographisch (Laufmittel  $F-H$ ) Xylotriose nachgewiesen.

Für  $C_{31}H_{42}O_{21}$  (750) berechnet: 49,6% C, 5,6% H, 45,87% OAc; gefunden: 49,21% C, 5,72% H, 45,21% OAc.

#### Fraktion $F_4$

Aus Äthanol kristallisierte die Deka-*O*-acetyl- $\alpha$ -xylotetraose;  $[\alpha]_D = -51,4^\circ$  ( $c$  1,89), Schmp. = 239–240°C. Das Massenspektrum war nicht meßbar, da die Probe nicht ohne Zeichen von pyrolytischer Destruktion abdampfte. Nach Deacetylierung [1] der Fraktion wurde chromatographisch (Laufmittel  $F$ ) Xylotetraose nachgewiesen.

Für  $C_{40}H_{57}O_{27}$  (969) berechnet: 49,69% C, 5,59% H, 44,5% OAc; gefunden: 49,63% C, 5,66% H, 45,05% OAc.

#### Fraktion $F_5$

Aus der Chloroformlösung erhielten wir durch Fällung mit Petroläther die Dodeka-*O*-acetyl- $\alpha$ -xylopentaose;  $[\alpha]_D = -69,7^\circ$  ( $c$  0,98), Schmp. = 253–260°C. Die Deacetylierung [1] ergab, chromatographisch im Laufmittel  $F$  bestimmt, Xylopentaose.

Für  $C_{49}H_{66}O_{33}$  (1182) berechnet: 49,75% C, 5,58% H; gefunden: 49,81% C, 5,64% H.

#### Fraktion $F_6$

Diese stellte eine Mischung von acetylierten Xylooligosacchariden mit  $DP > 5$  dar und wurde nicht weiter identifiziert.

#### Fraktion $F_7$

Das dunkelgefärbte Produkt hatte  $[\alpha]_D = +73,5^\circ$  ( $c$  1,6) und blieb in den Laufmitteln  $A-C$  am Start. Nach Entfernen der  $Na^+$ -Ionen und Ätherifizierung erhielten wir auf Kieselgeldünnschichten (Laufmittel  $C$ ) eine Reihe von Komponenten, die weiter nicht identifiziert wurden. Nach Deacetylierung und Deesterifizierung dieser Fraktion [1] wurden chromatographisch (Laufmittel  $F$  und  $G$ ) die 4-*O*-Methyl-D-glukuronsäure und bekannte Alduronsäuren des 4-*O*-Methylglukuronoxylans nachgewiesen.

## Ergebnisse und Diskussion

Zweck des Studiums der partiellen Acetolyse des 4-*O*-Methylglukuronoxylans war die präparative Herstellung der per-*O*-acetylierten Oligosaccharide des Xylantypes. Ihre optimale Bildung hängt von den Bedingungen der Acetolyse, die simultan mit der Acetylierung des Polysaccharids verläuft, ab. Da das Xylan im saurem Medium schwer löslich ist, wird der Verlauf der beiden Reaktionen durch den Charakter des Polysaccharids, welcher die Diffusionsgeschwindigkeit der

Reaktionsmittel bestimmt, beeinflusst. Bei der Acetolyse des trockenen Xylans (Form *a* und *b*), unter Acetolysebedingungen anderer Polysaccharide [1, 4, 7] durchgeführt (Versuch I—III; Tabelle 2), hatte die Reaktion heterogenen Charakter. Nur die zugänglichen Schichten der Oberfläche der Xylanpartikel wurden acetyliert und gingen unter simultaner Acetylierung in die Lösung, wo die Acetolyse weiter fortsetzte. Unter diesen Bedingungen blieb der größere Anteil des Xylans ungelöst, begrenzt gequollen und durch Verlängerung der Acetolysedauer entstanden peracetylierte Xylose und Abbauprodukte auf Kosten der gegenwärtigen Oligosaccharide, ohne wesentliche Erhöhung der Ausbeute des Acetolyseproduktes. Wir suchten daher Bedingungen für eine homogene Acetolyse des Xylans, was seine größere Löslichkeit im Acetolysemedium voraussetzt. Im Versuch IV (Tabelle 2) applizierten wir die Bedingungen für die homogene Acetylierung der Cellulose [21] auf die Gelform des Xylans (*c*). Da das Polysaccharid in der Gelform angewendet wurde, mußte dementsprechend auch die Menge des Acetolysegemisches erhöht werden. Unter diesen Bedingungen war das 4-*O*-Methylglukuronoxylan akzessibler, was sich durch Abnahme des Xylanrückstandes und Zunahme der Oligosaccharidfraktionen äußerte. Durch Verlängerung der Acetolysedauer konnten wir jedoch das Xylan nicht völlig auflösen, sondern nur die Acetolyse der gelösten Anteile unvorteilhaft steigern. Die völlige Lösung des Xylans im Acetolysegemisch gelang erst bei niedriger Lösungstemperatur (Versuch V). Im Acetolyseprodukt konnten wir weder Xylose noch Oligosaccharide feststellen, die etwas niedrige Ausbeute weist jedoch auf Abbauvorgänge hin.

Aufgrund der bisherigen Ergebnisse führten wir die Acetolyse des 4-*O*-Methylglukuronoxylans in Form *c* in zwei Stufen durch (Versuch VI), wobei in der ersten Stufe das Xylan bei der Temperatur unter 5°C im Acetolysegemisch acetyliert und gelöst und in der zweiten Stufe bei erhöhter Temperatur des Reaktionsgemisches in homogener Phase acetolysiert wurde. Diese Bedingungen ergaben sich als die vorteilhaftesten für die Oligosaccharidbildung. Zum Unterschied von der Celluloseacetolyse, bei der in dem Reaktionsgemisch die Okta-*O*-acetyl- $\alpha$ -cellobiose auskristallisiert [22] und die gegen weitere Acetolyse widerstandsfähiger ist, verläuft die Xylanacetolyse bis zur acetylierten Xylose und den niedermolekularen Abbauprodukten ( $R_{\text{Xyl}} > 1,0$  im Laufmittel A—C) ohne dieses Phänomen.

Wie aus Tabellen 1 und 2 hervorgeht, ist der Methoxylgehalt, der den 4-*O*-Methyl-D-glukuronsäureeinheiten angehört, im Acetolyseprodukt und Xylanrückstand ähnlich wie im Ausgangsxylan. Daraus folgern wir, daß die Acetolyse des Xylans statistisch entlang der Makromolekülketten, in deren neutralen und uronsäurehaltigen Bereichen, verläuft. Dies wurde auch durch die UR-spektrophotometrische Analyse der Produkte bestätigt. Die Intensität der Absorptionsbanden bei 1600 und 1430  $\text{cm}^{-1}$ , die der Vibration der ionisierten



Carboxylform der Uronsäuren [23] zugesprochen werden, ist im Xylanrückstand und im Ausgangsxylan annähernd gleich. Die Fraktion  $F_s$ , welche die acetylierten Xylooligouronide enthält, weist im UR-Spektrogramm das Absorptionsband bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  auf, das nach der Esterifizierung verschwindet.

Aus den Ergebnissen der Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel bei Anwendung der  $\beta$ -Anomere der per-*O*-acetylierten D-Xylose und Xylobiose als Standards geht hervor, daß die Xylanacetolysate  $\alpha$ -Acetate der Xylooligosaccharide enthalten, die wie erwartet [17] mit geringen Mengen der entsprechenden  $\beta$ -Anomere begleitet werden. Diese bilden zwei homologe Reihen (Abb. 1), was aus der linearen Beziehung zwischen der chromatographischen Beweglichkeit und dem Polymerisationsgrad der Komponenten hervorgeht [24]. Die Isolierung der Komponenten führten wir mit Hilfe der Elutionschromatographie auf Kieselgel durch. Wir erhielten einige Fraktionen, die nach Rechromatographie chromatographisch reine  $\alpha$ -Acetate der Xylooligosaccharide ( $DP = 2-5$ ) ergaben. Ihre Zugehörigkeit zur homologen Reihe wurde durch Applikation der Freudenbergschen Beziehung [25] bestätigt, nach der eine lineare Abhängigkeit zwischen der molekularen Drehung  $[M]_n$  der Oligosaccharide mit gleichem Bindungstyp und deren Polymerisationsgrad  $n$  besteht (Abb. 2). Diese Beziehung erfüllen auch die

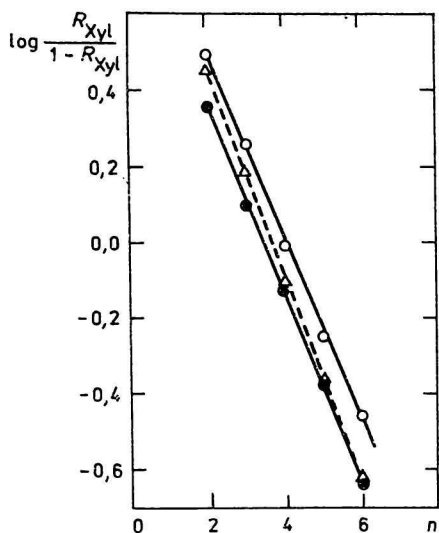


Abb. 1. Homologe Reihen der Acetate von Xylooligosacchariden.

$R_{\text{Xyl}}$  — chromatographische Beweglichkeit bezogen auf die der Tetra-*O*-acetyl- $\beta$ -D-xylopyranose.

●  $\alpha$ -Acetate im Laufmittel C;  $\Delta$   $\beta$ -Acetate im Laufmittel C; ○  $\alpha$ -Acetate im Laufmittel A.

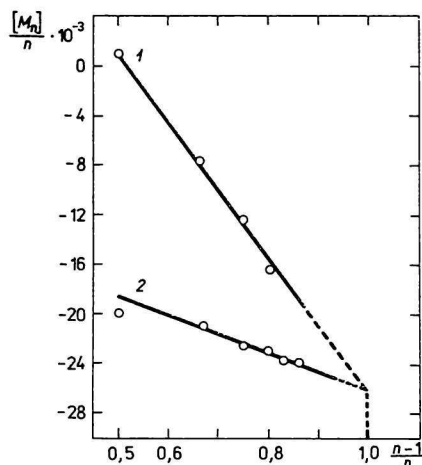


Abb. 2. Abhängigkeit der molekularen Drehung der peracetylierten Xylooligosaccharide vom Polymerisationsgrad.

1.  $\alpha$ -Acetate; 2.  $\beta$ -Acetate.

Serien der neutralen und sauren Oligosaccharide des Xylantypes [16, 26]. Die erhaltenen Geraden schneiden sich im Punkt  $n = \infty$ , der dem Makromolekül mit unendlicher Länge, bei dem Wert  $[M]_n = 13\,500$ , resp.  $[\alpha]_D = -102^\circ$  entspricht. Das erklärt sich damit, daß mit steigender Makromoleküllänge der Einfluß der  $\alpha$ -glykosidischen Bindung der Uronsäureeinheiten und der Endxyloseeinheit verschwindet. Für verschiedene Xylane mit unterschiedlichem Uronsäuregehalt und Verzweigungsgrad wurden Werte des  $[\alpha]_D$  im Bereich von  $-60$  bis  $-110^\circ$  [26] bestimmt, welche in verschiedenen Lösungen gemessen wurden. Der für die Serie der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Acetate [26—28] der Xylooligosaccharide (Abb. 2) durch Extrapolierung ( $n = \infty$ ) erhaltene Wert  $[\alpha]_D = -122^\circ$ , der einem neutralen Diacetylxylan entspricht, wurde bisher praktisch nicht überprüft. Aus der Literatur sind keine optische Drehungswerte für acetylierte Xylane, die meist unvollständig löslich sind, bekannt. Unsere acetolysierten Produkte wiesen den größten Wert bei  $-75,2^\circ$  auf, was mit dem Uronsäuregehalt in Zusammenhang steht (Tabelle 2).

Zusammenfassend ist zu konstatieren, daß das vorliegende Acetolyseverfahren sowie die angewandte Isolierungstechnik zur Herstellung von per-*O*-acetylierten Xylooligosacchariden geeignet ist.

*Herrn Ing. P. Kováč, CSc., danken wir für die Gewährung der synthetischen Acetylderivate und für die wertvollen Hinweise bei der Durchführung der Arbeit.*

### Literatur

1. Bayard, B. und Montreuil, J., *Arch. Int. Phys. Biochim.* **77**, 564 (1969).
2. Lindberg, B., Lönngren, J. und Svensson, S., *Advan. Carbohydr. Chem.* **31**, 187 (1975).
3. Govorčenko, V. J. und Ovodov, J. S., *Chim. Prir. Sojedin.* **1972**, 256.
4. Lawson, C. J. und Symes, K. C., *Chem. Eng. News* **54**, 48 (1976).
5. Aspinall, G. O. und McKenna, J. P., *Carbohydr. Res.* **7**, 244 (1968).
6. Wolfrom, M. L., Dacons, J. C. und Fields, D. L., *Tappi* **39**, 803 (1956).
7. Dickey, E. E. und Wolfrom, M. L., *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 825 (1949).
8. Wolfrom, M. L. und Dacons, J. C., *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 5331 (1952).
9. Wolfrom, M. L. und Fields, D. L., *Tappi* **40**, 335 (1957).
10. Wolfrom, M. L. und Haq, S., *Tappi* **47**, 183 (1964).
11. Wolfrom, M. L. und Haq, S., *Tappi* **47**, 753 (1964).
12. Haworth, W. N. und Percival, E. G. V., *J. Chem. Soc.* **1931**, 2850.
13. Viebeck, F. und Brecher, C., *Ber.* **63**, 3207 (1930).
14. Meier, H., *Acta Chem. Scand.* **15**, 1381 (1961).
15. Kováč, P., *Chem. Zvesti* **33**, 365 (1979).
16. Ebringerová, A., Kramár, A. und Domanský, R., *Holzforsch.* **23**, 89 (1969).
17. Ebringerová, A., Kramár, A., Rendoš, F. und Domanský, R., *Holzforsch.* **21**, 7 (1967).
18. Sowa, W., Blackwood, A. C. und Adams, G. A., *Can. J. Chem.* **41**, 2314 (1963).
19. Staněk, J. et al., *Oligosacharidy*. NČSAV, Prag 1962.
20. Kováčik, V., Mihálov, V., Hirsch, J. und Kováč, P., *Biomed. Mass Spectrum* **5**, 136 (1978).
21. Timell, T. E., *J. Polym. Sci.* **C1963**, 109.
22. Szejtli, J., *Säurehydrolyse glykosidischer Bindungen*, S. 188. Akadémiai Kiadó, Budapest 1976.

23. Žbankov, R. G., *Infrakrasnyje spektry celjulozy i jejo proizvodnyh*. Izd. Nauka i tehnika, Minsk 1964.
24. French, D. und Wild, G. M., *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 2612 (1953).
25. Freudenberg, K. und Blomqvist, C., *Ber.* **68**, 2070 (1935).
26. Marchessault, R. H. und Timell, T. E., *J. Polym. Sci.* **C1963**, 49.
27. Bishop, C. T., *Can. J. Chem.* **33**, 1073 (1955).
28. Whistler, R. L. und Tu, C. C., *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 1389 (1951).
29. Whistler, R. L. und Tu, C. C., *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 4334 (1952).

Übersetzt von A. Ebringerová