

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Die p-Toluolsulfo-ester des Vanillin- β -d-glucosids und ihre Spaltbarkeit durch Süßmandel-emulsin

Emulsin, XXVIII¹⁾

Von **Burckhardt Helferich** und **Siegfried Grünler**

(Eingegangen am 5. Februar 1937)

Zu den von Süßmandel-emulsin am schnellsten spaltbaren β -d-Glucosiden gehört das des Vanillins²⁾. So wie man bisher die Frage der Spaltbarkeit lieber an Phenolglucosiden als an den schwerer spaltbaren Methanol-glucosiden prüfte, wird man jetzt, wenn möglich, Glucoside des Vanillins herstellen und untersuchen.

Mit ganz wenigen Ausnahmen³⁾ hat bisher die Veresterung oder Verätherung einzelner Hydroxyle des Zuckers in β -d-Glucosiden die Verhinderung der fermentativen Spaltung durch Süßmandel-emulsin zur Folge gehabt. In der folgenden Arbeit ist erneut geprüft worden, ob auch dann diese Verhinderung der Spaltung gefunden wird, wenn einerseits Vanillin als Aglukon an die β -d-Glucose geknüpft ist (vgl. vorhergehenden Absatz) und andererseits eins der noch vorhandenen vier Zuckerhydroxyle an p-Toluolsulfosäure verestert ist.

¹⁾ Emulsin, XXVII: B. Helferich u. E. Weber, Ber. 69, 1411 (1936).

²⁾ B. Helferich, H. E. Scheiber, R. Streeck u. F. Vorsatz, Ann. Chem. 518, 211 (1935).

³⁾ B. Helferich u. E. Günther, Ztschr. physiol. Chem. 231, 62 (1935); B. Helferich u. H. Appel, Ztschr. physiol. Chem. 205, 231 (1932); B. Helferich, S. Winkler, R. Gootz, O. Peters u. E. Günther, Ztschr. physiol. Chem. 208, 91 (1932).

Verdampfen des Chloroforms unter vermindertem Druck (Badtemperatur 40°) und Aufnehmen des manchmal schon teilweise krystallinen Rückstandes in 100 ccm warmen, absoluten Äther erhält man beim Abkühlen die Bromverbindung krystallin. Nach 2-stündigem Aufbewahren in Eis wird abgesaugt und mit wenig eiskaltem Äther nachgewaschen. Ausbeute 9,4 g (90 % d. Th.). Schmp. 89—90°.

$$[\alpha]_D^{20} = + 2,45 \times 4,428 / 0,0444 \times 1 \times 1,482 = + 165^{\circ} \text{ (Chloroform).}$$

3,315 mg Subst.: 5,329 mg CO₂, 1,304 mg H₂O. — 3,553 mg Subst.: 1,207 mg AgBr. — 3,601 mg Subst.: 1,620 mg BaSO₄.

C ₁₃ H ₂₃ O ₁₀ BrS (523,17)	Ber. C 43,58	H 4,43	Br 15,28	S 6,13
	Gef. „ 43,84	„ 4,40	„ 14,46	„ 6,18

Die Substanz ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol und Essigester, schwer löslich in kaltem Äther. Wasser und Alkohol zersetzen die Substanz in der Hitze.

6-p-Toluolsulfo-2,3,4-triacetyl-vanillin- β -d-glucosid

Zu einer Lösung von 0,6 g Ätzkali (5 Mol.) und 1,6 g Vanillin (4,6 Mol.) in 3 ccm Wasser wird eine Lösung von 1,2 g 6-p-Toluolsulfo-triacetyl-brom-glucose (1 Mol.) in 5 ccm Aceton zugegeben. Ist die Mischung nicht ganz homogen, wird dies durch Zusatz von wenigen Tropfen Aceton erreicht. Bei 8-stündigem Aufbewahren (Zimmertemperatur) färbt sich die Lösung allmählich tiefbraun. Durch Aufnehmen mit 60 ccm Benzol, mehrfaches Waschen mit Wasser bis zur Entfernung von Aceton, Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge, bis diese farblos bleibt, nochmaliges Waschen mit Wasser, Trocknen mit Chlorcalcium und Verjagen des Benzols (unter vermindertem Druck, 40° Badtemperatur) erhält man das Triacetyl-glucosid als krystalline Masse, die durch Umkrystallisieren aus 10 ccm absolutem Alkohol gereinigt wird. Ausbeute: 0,6 g (44 % d. Th.). Schmp. 161—162°.

$$[\alpha]_D^{20} = - 0,88 \times 4,931 / 0,0484 \times 1 \times 1,483 = - 60,5^{\circ} \text{ (Chloroform).}$$

4,470 mg Subst.: 1,70 ccm NaOH¹⁾ (0,00975 n).

C ₂₇ H ₃₀ O ₁₃ S (594,31)	Ber. S 5,40	Gef. S 5,77
--	-------------	-------------

Die Substanz zeigt die Löslichkeit der Acetyl-zucker.

¹⁾ F. Pregl, „Die quantitative organische Mikro-Analyse“, 4. Aufl. S. 152f. (1935); C. Weygand u. H. Hennig, Chem. Fabr. S. 8 (1936).

6-p-Toluolsulfo-vanillin- β -d-glucosid

In besonderen Versuchen wurde entgegen früheren Angaben festgestellt, daß die Entacetylierung von Tetracetylvanillin- β -d-glucosid¹⁾ auch katalytisch mit Natriummethylat²⁾ in der Hitze sowie in der Kälte gelingt. Dementsprechend wurden 0,5 g 6-p-Toluolsulfo-2,3,4-triacetylvanillin- β -d-glucosid in 5 ccm abs. Methanol mit wenigen Tropfen einer etwa 1%igen Natriummethylatlösung 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Durch Zugabe von 15 ccm Wasser von 50° zu der noch warmen Lösung und Abkühlen scheidet sich das entacetylierte Glucosid in langen verfilzten Nadeln aus. Durch Umkrystallisieren aus 50 ccm verdünntem Alkohol (von 20 Vol.-%) wird die Substanz rein in fast quantitativer Ausbeute (0,4 g) erhalten. Die Krystalle enthalten, an der Luft getrocknet, 3 Mol. Krystallwasser: 0,6105 g verloren beim Trocknen (P₂O₅, 56°, 2 mm) 0,0579 g.

C₂₁H₂₄O₁₀S · 3H₂O (522,31) Ber. H₂O 10,4 Gef. H₂O 9,5

Die wasserhaltige Substanz schmilzt gegen 80°, die wasserfreie unscharf von 125—130° nach Sintern von etwa 85° ab.

$[\alpha]_D^{25} = -1,35 \times 3,221 / 0,0320 \times 1 \times 1,482 = -92^\circ$ (wasserfreie Substanz in Chloroform).

3,438 mg Subst. (wasserfrei): 6,800 mg CO₂, 1,657 mg H₂O. —
2,920 g Subst. (wasserfrei): 1,669 g Benzidin-sulfat³⁾.

C₂₁H₂₄O₁₀S (468,26) Ber. C 53,82 H 5,17 S 6,84
Gef. „ 53,94 „ 5,39 „ 6,49

Das Glucosid löst sich leicht in Alkohol und Aceton, schwer in kaltem Wasser. Die bei 30° gesättigte, wäßrige Lösung enthält etwa 0,1% Substanz, die Chloroformlösung bei Zimmertemperatur etwa 12%.

Fehlingsche Lösung wird von der Substanz erst nach Hydrolyse mit Salzsäure in der Hitze reduziert.

4-p-Toluolsulfo-2,3,6-triacetylvanillin- β -d-glucosid

Eine Lösung von 0,28 g Kaliumhydroxyd (5,2 Mol.) und 0,8 g Vanillin (5,5 Mol.) in 1,5 ccm Wasser und 1,5 ccm Aceton wird mit einer Lösung von 0,5 g 4-p-Toluolsulfo-2,3,6-tri-

¹⁾ B. Helferich, H. E. Scheiber, R. Streeck u. F. Vorsatz, Ann. Chem. 518, 222 (1935).

²⁾ G. Zemplén, Ber. 59, 1258 (1926); G. Zemplén u. E. Pacsu, Ber. 62, 1613 (1929).

³⁾ Vgl. Anm. 1, S. 109.

acetyl-1-brom-d-glucose¹⁾ (1 Mol.) und 2 ccm Aceton vermischt. Die dabei zunächst ausfallende Substanz geht beim Schütteln allmählich unter Braunfärbung wieder in Lösung (etwa 10 Stdn. Zimmertemperatur). Im Laufe von weiteren 14 Stunden beginnt das Reaktionsprodukt auszukristallisieren, jedoch nur zu einem kleinen Teil. Aufarbeitung wie bei der 6-Tosylverbindung (s. oben). Das Rohprodukt wird aus 15 ccm gew. Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 0,34 g (60% d. Th.). Schmelzpunkt: 168—170° u. Zers. (Bad bis 150° vorwärmen.)

$$[\alpha]_D^{20} = -0,71 \times 2,675 / 0,0262 \times 1 \times 1,483 = -49^\circ \text{ (Chloroform).}$$

3,789 mg Subst.: 7,550 mg CO₂, 1,802 mg H₂O. — 5,286 mg Subst.: 2,549 mg Benzidinsulfat.

C ₂₇ H ₃₀ O ₁₃ S (594,31)	Ber. C 54,52	H 5,09	S 5,40
	Gef. „ 54,35	„ 5,32	„ 5,48

Löslichkeit wie bei dem 6-Isomeren (s. oben).

4-p-Toluolsulfo-vanillin- β -d-glucosid

In Eiskochsalzmischung abgekühlte Lösungen von 0,2 g der Triacetylverbindung (s. oben) in 1 ccm absolutem Chloroform und von Natriummethylat (etwa 1% ig) in Methanol — 1,2 ccm — werden vermischt und 1½ Stunden bei etwa —20° aufbewahrt. Die manchmal gallertig verdickte Mischung wird mit wenig Chloroform und etwa 5 ccm Wasser aufgenommen, die wäßrige Schicht nach Zusatz eines Tropfens Phenolphthaleinlösung mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwachen Rosafärbung abgestumpft und das ganze Gemisch unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Durch Ausziehen des Rückstandes mit etwa 10 ccm heißem, absolutem Alkohol, Verdampfen der durch Filtration geklärten, alkoholischen Lösung und Auflösen des dabei zurückbleibenden glasigen Sirups in 5 ccm verdünntem Alkohol (20%) erhält man beim Abkühlen das freie Glucosid in kristalliner Form. Die Substanz kann durch Umkristallisieren aus dem gleichen verdünnten Alkohol rein erhalten werden. Ausbeute: 0,09 g (53% d. Th.). Die lufttrockne Substanz enthält 2 Mol. Krystallwasser, von denen 1½ beim Trocknen unter vermindertem Druck über P₂O₅ bei 110° abgegeben werden.

¹⁾ B. Helferich u. A. Müller, Ber. **63**, 2146 (1930).

0,2539 g Subst. (lufttrocken): 0,0133 g Trockenverlust.

Ber. für $1\frac{1}{2}$ H₂O 5,35 Gef. 5,24

Der Rest des Krystallwassers — $\frac{1}{2}$ Mol. — wird erst bei 140° einigermaßen schnell abgegeben.

0,2526 g Subst. (getrocknet bei 110°): Trockenverlust 0,0046 g.

Ber. für $\frac{1}{2}$ H₂O 1,88 Gef. 1,82

Die lufttrockne Substanz (mit 2 Mol. Krystallwasser) erweicht gegen 150° und schmilzt bei etwa 162—165°, darüber tritt bald Zersetzung ein. Etwas höher schmilzt die Substanz mit nur $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, aber auch unter Entwicklung von Dämpfen. Die krystallwasserfreie Substanz schmilzt zwischen 165 und 170° ohne Gasentwicklung.

$[\alpha]_D^{20} = -0,51 \times 2,786 / 0,0274 \times 1 \times 0,983 = -53^\circ$ (krystallwasserfreie Substanz in Pyridin).

4,502 mg Subst. (wasserfrei): 8,882 mg CO₂, 2,020 mg H₂O. —
5,158 mg Subst. (wasserfrei): 3,070 mg Benzidinsulfat.

C ₂₁ H ₂₄ O ₁₀ S (468,26)	Ber. C 53,82	H 5,17	S 6,84
	Gef. „ 53,81	„ 5,02	„ 6,76

Die Löslichkeit ist sehr ähnlich der der anderen Tosylvanillin-glucosiden.

Dagegen unterscheidet sich die Substanz dadurch, daß sie alkaliempfindlich ist und daher Fehlingsche Lösung schon vor der Hydrolyse durch Säuren reduziert.

3-p-Toluolsulfo-2,4,6-triacetyl-vanillin-β-d-glucosid

Die Lösungen von 5,85 g Vanillin (4 Mol.) + 2,2 g Kaliumhydroxyd (4 Mol.) in 10 ccm Wasser und von 5,0 g 3-p-Toluolsulfo-2,4,6-triacetyl-1-brom-d-glucose¹⁾ (1 Mol.) in 15 ccm Aceton werden zusammengegeben und etwa 5—10 ccm Aceton hinzugefügt, damit die zunächst ausfallende Substanz zum erheblichen Teil wieder in Lösung geht und ein dünnflüssiger Brei entsteht. Nach 15-stündigem Schütteln auf der Maschine ist die Umsetzung beendet. Die Abscheidung des zum Teil schon auskrystallisierten Triacetyl-glucosids wird durch Zusatz von reichlich Wasser unter dauerndem Rühren vervollständigt und das abgesaugte Produkt mit Wasser gewaschen bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion. Durch Umkrystalli-

¹⁾ K. Freudenberg u. O. Ivers, Ber. 55, 939 (1922).

sieren aus 90 ccm absolutem Alkohol erhält man die Substanz in schönen, weißen Nadeln vom Schmp. 170—171° in einer Ausbeute von 3,2 g, d. i. 56% d. Th.

$[\alpha]_D^{20} = -0,235 \times 4,780 / 0,0472 \times 1 \times 1,483 = -16^\circ$ (Chloroform).

4,418 mg Subst.: 8,933 mg CO₂, 2,040 mg H₂O. — 3,531 mg Subst.: 1,751 mg Benzidinsulfat.

C ₂₇ H ₃₀ O ₁₃ S (594,31)	Ber. C 54,52	H 5,09	S 5,40
	Gef. „ 55,14	„ 5,17	„ 5,64

Trotz der mäßigen Analysenergebnisse liefert die Substanz nach der Entacetylierung ein analysenreines Glucosid. Löslichkeit und Eigenschaften sind die eines Acetylglucosids.

3-p-Toluolsulfo-vanillin- β -d-glucosid

Es werden die auf etwa -20° abgekühlten Lösungen von 1 g des 3-Tosyl-triacetyl-glucosids in 5 ccm Chloroform und Natriummethylat (etwa 1%) in 6 ccm absolutem Methanol zusammengegeben, 1½ Stunden in Kältemischung aufbewahrt, nach Zugabe von 10 ccm Wasser mit verdünnter Schwefelsäure gegen Phenolphthalein auf eben noch rosa abgestumpft und die Chloroformschicht abgelassen. Diese wird nach kurzem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat bei Zimmertemperatur tropfenweise mit Petroläther bis zur eben bleibenden Trübung versetzt. Es scheidet sich dann das entacetylierte Glucosid in langen, farblosen Nadeln ab. Die Ausbeute wird durch weiteren vorsichtigen Zusatz von Petroläther bis auf etwa 0,2 g (23% d. Th.) erhöht. Zur Reinigung wird die Substanz in 12,5 ccm absolutem Alkohol in der Wärme gelöst, heiß filtriert und durch Zusatz von 37 ccm warmem Wasser und langsames Abkühlen umkrystallisiert. Sie enthält dann 3 Mol. Krystallwasser.

0,1690 g Subst. (lufttrocken): 0,0188 g Trockenverlust (65°, 2 mm, P₂O₅).

Ber. für 3H₂O 10,4 Gef. 11,1

Schmelzpunkt (wasserfrei) 126—128° nach Sintern von gegen 90° an.

$[\alpha]_D^{20} = -0,37 \times 2,479 / 0,0246 \times 1 \times 1,482 = -25^\circ$ (wasserfreie Substanz in Chloroform).

4,733 mg Subst. (wasserfrei): 9,312 mg CO₂, 2,081 mg H₂O. — 3,638 mg Subst.: 2,084 mg Benzidinsulfat.

C ₃₁ H ₂₄ O ₁₀ S (468,26)	Ber. C 53,82	H 5,17	S 6,84
	Gef. „ 53,66	„ 4,92	„ 6,51

Die Löslichkeit ähnelt der der anderen Tosylvanillin-glucoside. Die bei 30° gesättigte Lösung in Wasser enthält 0,12% Substanz.

Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung erst nach der Hydrolyse mit Säuren.

2-p-Toluolsulfo-3,4,6-triacetyl-1-brom-d-glucose

2,4 g 2-Toluolsulfo-3,4,6-triacetyl-1-chlor-d-glucose¹⁾ (Schmp. 126—128°) werden fein gepulvert, mit 24 ccm einer bei 0° gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig übergossen, zur Entfernung der letzten Spuren Wasser einige Tropfen Essigsäureanhydrid zugegeben und 48 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Die Mischung wird in 100 ccm Chloroform aufgenommen, diese Lösung in 1/2 Liter Eiswasser eingegossen, die Chloroformschicht abgehoben, mit Wasser, mit verdünnter Sodalösung, wieder mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Der nach möglichst vollständigem Verjagen des Chloroforms (verminderter Druck, zum Schluß Zugabe von etwas Äther) zurückbleibende Sirup wird durch gelindes Erwärmen mit 50 ccm absolutem Äther in Lösung gebracht, durch Filtrieren geklärt und durch vorsichtigen Zusatz von 50 ccm Petroläther gefällt. Ausbeute an krystalliner (mit Petroläther-Äther 1:1 gewaschener) Substanz 1,9 g (75% d. Th.). Schmp. 113—115°.

$$[\alpha]_D^{20} = + 2,57 \times 5,052 / 0,0497 \times 1 \times 1,484 = + 176^\circ \text{ (Chloroform).}$$

4,572 mg Subst. (aus wenig Äther umkrystallisiert): 7,490 mg CO₂, 1,775 mg H₂O. — 4,948 mg Subst.: 1,725 mg AgBr. — 4,123 mg Subst.: 2,245 mg Benzidinsulfat.

C ₁₉ H ₂₃ O ₁₀ BrS (523,17)	Ber. C 43,58	H 4,43	Br 15,28	S 6,13
	Gef. „ 44,68	„ 4,35	„ 14,94	„ 6,19

Die Substanz löst sich leicht in Aceton, Chloroform und Essigester, schwer in kaltem Äther.

2-p-Toluolsulfo-3,4,6-triacetyl-vanillin-β-d-glucosid

Eine Lösung von 2,6 g Kaliumhydroxyd (5,3 Mol.) und 7,4 g Vanillin (5,5 Mol.) in 14 ccm Wasser wird nach Zugabe von 14 ccm Aceton mit einer Lösung von 4,6 g der Bromverbindung (1 Mol.) in 14 ccm Aceton vermischt, die Mischung 84 Stunden

¹⁾ Th. Reynolds, Journ. chem. Soc. London 1931, 2627; 1933, 224.

auf der Maschine geschüttelt, dann mit 100 ccm Benzol und viel Wasser aufgenommen und in der bei dem 6-Tosyl-acetylglucosid (s. oben) beschriebenen Weise aufgearbeitet. Der nach Verdampfen des Benzols zurückbleibende Sirup wird aus 70 ccm gew. Alkohol umkrystallisiert. Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit 40 ccm Äther ausgekocht und der Rückstand nochmals aus 40 ccm gew. Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 1,9 g (35 % d. Th.). Schmp. 132—133°.

$[\alpha]_D^{25} = -0,74 \times 3,222 / 0,0318 \times 1 \times 1,484 = -50,5^{\circ}$ (Chloroform).

4,416 mg Subst.: 8,843 mg CO₂, 1,930 mg H₂O. — 3,670 mg Subst.: 1,802 mg Benzidinsulfat.

C ₂₇ H ₃₀ O ₁₃ S (594,31)	Ber. C 54,52	H 5,09	S 5,40
	Gef. „ 54,61	„ 4,89	„ 5,58

Die Substanz zeigt die Löslichkeit und die Eigenschaften der Acetylglucoside.

2-p-Toluolsulfo-vanillin-β-d-glucosid

Die Entacetylierung wurde in Chloroform mit Natrium-methylat bei etwa -20° wie bei den anderen Glucosiden, s. oben, durchgeführt. Der aus 0,2 g der Acetylverbindung nach Verjagen des Chloroforms zurückbleibende glasige Sirup wird aus 10 ccm verdünntem Alkohol (20 Vol.-%, nur gelinde erwärmen) gereinigt. Das zunächst amorph fallende Glucosid wandelt sich im Kühlschrank im Verlauf mehrerer Tage in eine krystalline Masse um. Animpfen der übersättigten Lösung führt rascher zu diesem krystallinen Material. Ausbeute: 0,09 g (55 % d. Th.). Die Substanz erhält 1 Mol. Krystallwasser.

0,4428 g Subst. (lufttrocken): Trockenverlust 0,0160 g (2 mm, 78°, P₂O₅).

Ber. für 1 H₂O 3,8 Gef. 3,6

Die Substanz schmilzt bei 165—168° nach geringem Sintern.

$[\alpha]_D^{25} = -1,23 \times 2,647 / 0,0261 \times 1 \times 0,982 = -127^{\circ}$ (wasserfreie Substanz in Pyridin).

3,987 mg Subst. (wasserfrei): 7,849 mg CO₂, 1,753 mg H₂O. — 5,877 mg Subst.: 3,517 mg Benzidinsulfat.

C ₂₁ H ₂₄ O ₁₀ S (468,26)	Ber. C 53,82	H 5,17	S 6,84
	Gef. „ 53,69	„ 4,92	„ 6,80

Die Löslichkeit ähnelt derjenigen des 4-Tosyl-vanillin-glucosids. Auch diese Substanz ist alkaliempfindlich und reduziert Fehlingsche Lösung schon vor der Hydrolyse mit Säuren.

Fermentative Spaltung der p-Toluolsulfo-vanillin-
 β -d-glucoside mit Süßmandel-emulsin
 (β -Glucosidase-Wert 7)¹⁾

Ansatz I: 73,1 mg Substrat (äquivalent 40,0 mg Phenolglucosid) wurden in 100,0 ccm Puffer (Acetat-, $p_H = 5$) gelöst, im Thermostaten auf 30,0° vorgewärmt und mit 50,0 ccm der ebenso vorgewärmten Fermentlösung versetzt. Nach t Stunden wurde durch Zusatz von 10 g wasserfreiem Kaliumcarbonat abgestoppt und die gesamte Lösung nach der Methode von Bertrand²⁾ mit Fehlingscher Lösung geprüft und bestimmt.

Ansatz II: Wie Ansatz I, nur wurde statt 50,0 ccm Fermentlösung 50,0 ccm Wasser zugegeben. (Bestimmung des Reduktionswertes vom Substrat.)

Ansatz III: Wie Ansatz I, nur blieb das Substrat fort. (Bestimmung des Reduktionswertes vom Ferment.)

Bei vollständiger Spaltung der Glucoside würde sich ein Verbrauch von rund 45 ccm $n/50$ -KMnO₄ ergeben. Es liegt also in den Zahlen der nachstehenden Tabelle, wenn man den Verbrauch des Ansatzes II + III vom Verbrauch des Ansatzes I abzieht, keine Andeutung einer fermentativen Spaltung vor. Eine gewisse Empfindlichkeit der Substrate gegen Alkali geht aus den Ergebnissen des Ansatzes II hervor. Daß bei jedem Substrat der Verbrauch für II + III den Verbrauch von I übersteigt, muß seinen Grund in der Ungenauigkeit der Methode — besonders bei Anwesenheit von Eiweiß — haben.

Substrat	t Std.	Trocken- rückstand der Fermentlösg. g/ccm	Verbrauch an $n/50$ -KMnO ₄ in ccm		
			I	II	III
6- 4- 3- 2- p-Toluolsulfo- vanillin- β -d-glucosid	106	0,00657	0,62	0,36	0,72
	113	0,00623	2,37	3,75	0,70
	107	0,00663	0,70	1,26	0,78
	110	0,00644	2,61	2,28	0,50

¹⁾ B. Helferich u. S. Winkler, Ztschr. physiol. Chem. **209**, 272 (1932).

²⁾ G. Bertrand, Bull. Soc. chim. France (III) **35**, 1293 (1906).