

gungen zu erwarten ist. Es dürfte sich hier vielmehr um eine Folge des zunehmenden „Elektronensogs“ in den Ring hinein handeln, wenn man eine CH-Gruppe durch N- ersetzt.

Als Ergebnis der spektroskopischen Untersuchung muß also festgestellt werden, daß in der Reihe von I bis IV ein zunehmender „Elektronensog“ in den Ring die Kraftkonstante der C—N-Bindung schwächt, die der C=O-Bindung dagegen verstärkt. Als Folge davon beobachtet man in dieser Reihenfolge eine Abnahme der C—N-Frequenz, eine Zunahme der C=O-Frequenz und eine zunehmende Abspaltbarkeit des Acylrestes.

Um zu untersuchen, welchen Einfluß der Rest R bei konstantem Ring auf die C=O-Frequenz hat, wurden Lösungsspektren (Tetrachlorkohlenstoff) einiger Imidazol-Derivate
$$\begin{array}{c} \text{N}=\text{CH} \\ | \\ \text{N}-\text{CO} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array}$$
 aufgenommen und die Carbonylfrequenzen genau vermessen.

| Substanz | n | μ | cm^{-1} |
|--------------------------------------|----|-------|------------------|
| <i>N</i> -Acetyl-imidazol (II) | 0 | 5.725 | 1747 |
| <i>N</i> -Butyryl-imidazol | 2 | 5.721 | 1748 |
| <i>N</i> -Valeryl-imidazol | 3 | 5.735 | 1744 |
| <i>N</i> -Capronyl-imidazol | 4 | 5.724 | 1747 |
| <i>N</i> -Caprylyl-imidazol | 6 | 5.725 | 1747 |
| <i>N</i> -Palmityl-imidazol | 14 | 5.725 | 1747 |

Wie man sieht, übt die Länge der Seitenkette nur einen sehr geringen Einfluß auf die Carbonylfrequenz der *N*-Acyl-imidazole aus.

Hrn. Professor Dr. R. Kuhn danke ich herzlich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit, Hrn. Dr. H. A. Staab für die Überlassung der Substanzen.

279. Friedrich Nerdel und Ute John¹⁾: Untersuchungen in der Reihe der Hydratropasäure, V. Mitteil.²⁾: Optisch aktive *m*- und *p*-substituierte Homohydratropasäuren

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 22. Mai 1956)

Es wird über die Darstellung der racemischen und optisch aktiven *m*- und *p*-Nitro-, -Amino-, -Acetylamino- und -Hydroxy-homohydratropasäuren berichtet. Der konfigurative Zusammenhang mit der unsubstituierten Säure wird geklärt. Die Rotationsdispersionen aller Verbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln werden bekanntgegeben.

In der III. Mitteil.³⁾ haben wir über die Synthese der *m*- und *p*-Nitro-homohydratropasäure berichtet. Auf dem dort beschriebenen Wege, Umsetzung von Natrium- α -cyan-propionsäureester mit *m*- bzw. *p*-Nitro-benzyl-

¹⁾ U. John, Dissertat., Techn. Universität Berlin-Charlottenburg 1955.

²⁾ IV. Mitteil.: F. Nerdel u. L. Fischer, Chem. Ber. 87, 217 [1954].

³⁾ F. Nerdel u. K.-H. Pawłowski, Chem. Ber. 87, 215 [1954].

chlorid, Verseifung und Decarboxylierung, haben wir jetzt größere Mengen der Säuren erhalten, mit Diazomethan die Methylester und aus diesen mit Ammoniak die Säureamide dargestellt. Durch katalytische Hydrierung der Nitrogruppe erhielten wir die *m*- und *p*-Amino-homohydratropasäure, die mit Acetanhydrid die entsprechenden Acetylaminosäuren gaben. Durch Verkochen der diazotierten Aminosäuren stellten wir schließlich die *m*- und *p*-Hydroxy-homohydratropasäure dar. Zur Darstellung der *m*-Amino-homohydratropasäure haben wir auch die *m*-Nitro- α -methyl-zimtsäure, die wir durch Perkinsche Synthese aus *m*-Nitro-benzaldehyd und Propionsäure-anhydrid darstellten, katalytisch hydriert. Hierbei gelang es, die Hydrierung auf der Stufe der *m*-Amino- α -methyl-zimtsäure anzuhalten.

Die *m*- und *p*-Nitro-homohydratropasäure haben wir über die (+)-Bornylaminsalze in die optischen Antipoden gespalten und dabei die linksdrehenden Säuren rein erhalten. Zur Kontrolle auf Vollständigkeit der Spaltung haben wir die Säuren noch in die Chininsalze übergeführt; sie lieferten nach mehrfacher Kristallisation Säuren der gleichen spezif. Drehung zurück. Von den aktiven Säuren haben wir in analoger Weise die vorbenannten Derivate dargestellt und deren Rotationsdispersion, soweit es ihre Löslichkeit zuließ, in Äthanol, Benzol, Chloroform und Dioxan bestimmt. Die Drehungen der Salze wurden in Wasser gemessen. Weiterhin haben wir die bereits von Kipping⁴⁾ durchgeführte Spaltung der unsubstituierten Säure wiederholt. Aus dieser Säure haben wir den Methylester⁵⁾ sowie das bisher unbekannte Amid dargestellt und deren Rotationsdispersion in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen. Um den Konfigurationszusammenhang mit der unsubstituierten Säure sicherzustellen, wurden die aktiven Aminosäuren diazotiert und nach Vorländer mit „Kupferwasserstoff“ reduziert. Hierbei erhielten wir aus beiden linksdrehenden Aminosäuren die (–)-Homohydratropasäure. Hiermit sind auch die absoluten Konfigurationen unserer Säuren bekannt, denn die Homohydratropasäure ist von Levene⁵⁾ eindeutig mit der Methyl-äthyl-essigsäure verknüpft worden.

Es ergibt sich also, daß bei der Homohydratropasäure die Drehungsrichtung durch Einführung beliebiger Substituenten in *m*- und *p*-Stellung nicht verändert wird. Die gleiche Beobachtung hatten wir bereits bei der Hydratropasäure gemacht. Der Einfluß der Substituenten auf den Absolutwert der Drehung liegt auch in der gleichen Richtung wie bei der Hydratropasäure, ist aber erwartungsgemäß durch die Zwischenschaltung der CH_2 -Gruppe hier kleiner.

Der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität und dem Fonds der Chemie danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

Beschreibung der Versuche

racem.-p-Nitro-homohydratropasäure-methylester: Die Nitrosäure, gelöst in Äther, wurde mit einem geringen Überschuß von Diazomethan in Äther versetzt, nach

⁴⁾ F. Kipping u. A. Hunter, J. chem. Soc. [London] 88, 1005 [1903].

⁵⁾ P. Levene u. R. Marker, J. biol. Chemistry 110, 299 [1938], hatten den Äthylester dargestellt.

12 Stdn. der Äther entfernt und der Ester i. Hochvak. destilliert. Sdp._{0,002} 90°, Ausb. 93%. Nach einigen Tagen erstarre der Ester. Schmp. 57° (aus Petroläther).



racem.-*p*-Nitro-homohydratropasäure-amid: 0.5 g Ester wurden mit einigen Tropfen Äther verflüssigt, mit 35 ccm unter Eiskühlung gesätt. Ammoniaklösung 8 Stdn. bei Zimmertemperatur geschüttelt und die klare Lösung eingedampft. Aus Wasser feine weiße Nadeln, Schmp. 116°.



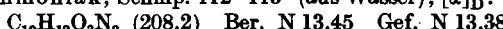
(-)-*p*-Nitro-homohydratropasäure: 60 g Säure in 100 ccm Diisopropyläther wurden mit einer Lösung von 40 g (+)-Bornylamin in 50 ccm Diisopropyläther versetzt. Nach kurzer Zeit kristallisierte das Salz nahezu quantitativ aus. Schmp. 161 bis 163°; $[\alpha]_D^{20}$: +11.0°. Die Trennung erfolgte durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol. Es wurden 38 g reines (-)-Salz erhalten, Schmp. 168–169°; $[\alpha]_D^{20}$: -3.5° (in Alkohol). Das Salz wurde mit verd. Salzsäure zerlegt. Aus Petroläther feine weiße Nadeln, Schmp. 107°; $[\alpha]_D^{20}$: -32.4° (in Alkohol).



(-)-*p*-Nitro-homohydratropasäure-methylester: Aus der (-)-Säure, analog dem *racem.*-Ester. Der Ester kristallisierte bisher nicht. Durch Vergleich der Drehung des rohen und des destillierten Esters wurde festgestellt, daß der Ester bei der Destillation nicht racemisiert. $[\alpha]_D^{20}$: -49.1° (in Äthanol).



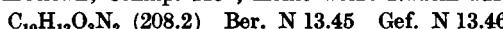
(-)-*p*-Nitro-homohydratropasäure-amid: Aus dem vorstehenden Ester mit konz. wäßrigem Ammoniak, Schmp. 112–113° (aus Wasser); $[\alpha]_D^{20}$: -60.5° (in Äthanol).



racem.-*m*-Nitro-homohydratropasäure-methylester: Aus der *m*-Nitrosäure und Diazomethan in äther. Lösung, Sdp._{0,05} 100°. Der Ester kristallisierte nicht.



racem.-*m*-Nitro-homohydratropasäure-amid: Aus dem vorstehenden Ester mit wäßrigem Ammoniak, Schmp. 113°; kleine weiße Nadeln aus Wasser.



(-)-*m*-Nitro-homohydratropasäure: 95 g *racem.*-*m*-Nitrosäure in 300 ccm Diisopropyläther wurden mit einer Lösung von 65 g (+)-Bornylamin in 100 ccm Diisopropyläther versetzt. Das Salz fiel als flockiger Niederschlag aus. Schmp. 144–146°; $[\alpha]_D^{20}$: +13.4° (in Äthanol). Die Trennung des diastereomeren Salzgemisches wurde wieder durch Kristallisation aus Benzol erreicht; diese lieferte eine Kopffaktion, Schmp. 159 bis 160°; $[\alpha]_D^{20}$: +0°. Ausb. 50 g. Die hieraus mit verd. Salzsäure in Freiheit gesetzte Säure kristallisierte aus Petroläther in feinen weißen Prismen, Schmp. 69–70°; $[\alpha]_D^{20}$: -24.0° (in Äthanol). Das hieraus erhaltene Chininsalz schmolz bei 83–85°; zweimal aus Methanol umkristallisiert, lieferte es eine Säure gleicher Drehung zurück.



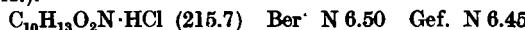
(-)-*m*-Nitro-homohydratropasäure-methylester: Aus der (-)-Säure mit Diazomethan, Sdp._{0,001} 85°. Der Ester kristallisierte nicht. $[\alpha]_D^{20}$: -40.1° (in Äthanol).



(-)-*m*-Nitro-homohydratropasäure-amid: Aus Wasser weiße Nadeln, Schmp. 135°. $[\alpha]_D^{20}$: -61.6° (in Äthanol).



racem.-*p*-Amino-homohydratropasäure: 6.3 g Nitrosäure wurden in 75 ccm Äthanol mit 0.2 g Platinoxyd in 20 Min. hydriert. Nach dem Abdampfen des Alkohols verblieb die Aminosäure als zähe gelbe Masse. Die Säure wurde in das Hydrochlorid übergeführt, das aus verd. Salzsäure in schwach gelb gefärbten Nadeln kristallisierte. Schmp. 191° (Zers.).



Bei vorsichtiger Neutralisation der wässrigen Lösung des Hydrochlorids mit Natriumcarbonatlösung scheidet sich bei p_H 4–5 die freie Säure aus. Sie kristallisiert aus Chloroform in Nadeln, Schmp. 126°.

(–)-*p*-Amino-homohydratropasäure: Analog der *racem.*-Säure. Das Hydrochlorid zeigt den gleichen Schmelzpunkt wie das Racemat. Schmp. 191° (Zers.); $[\alpha]_D^{20}$: -46.0° (in Wasser).

$C_{10}H_{13}O_2N \cdot HCl$ (215.7) Ber. N 6.50 Gef. N 6.50

Die freie Säure schmilzt bei 106–107° (aus Chloroform); $[\alpha]_D^{20}$: -23.4° (in Äthanol).

racem.-*p*-Acetylamino-homohydratropasäure: Aus dem Aminosäure-hydrochlorid mit Acetanhydrid, Schmp. 148° (aus Wasser).

$C_{12}H_{15}O_3N$ (221.2) Ber. N 6.35 Gef. N 6.50

(–)-*p*-Acetylamino-homohydratropasäure: Weiße Prismen aus Wasser, Schmp. 129°; $[\alpha]_D^{20}$: -22.4° (in Äthanol).

racem.-*m*-Amino-homohydratropasäure: Die *m*-Nitro-homohydratropasäure wurde in Äthanol mit Platinoxyd hydriert. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels kristallisiert die Säure strahlenförmig, sie wird aus Chloroform und Petroläther umkristallisiert. Schmp. 99°.

$C_{10}H_{13}O_2N$ (179.2) Ber. C 67.02 H 7.28 Gef. C 67.23 H 7.35

m-Nitro- α -methyl-zimtsäure, Schmp. 203°, liefert bei energetischer Hydrierung eine identische Säure; bricht man die Hydrierung nach Aufnahme von 3 Moll. Wasserstoff ab, resultiert die *m*-Amino- α -methyl-zimtsäure, Schmp. 137° (aus Wasser).

(–)-*m*-Amino-homohydratropasäure: Die aktive Säure kristallisierte ebenso wie die *racem*-ische unmittelbar aus der Hydrierungslösung aus. Schmp. 94° (aus Chloroform und Petroläther), $[\alpha]_D^{20}$: -14.3° (in Äthanol). Das Hydrochlorid wurde aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 136°; $[\alpha]_D^{20}$: -42.8° (in Wasser).

$C_{10}H_{13}O_2N \cdot HCl$ (215.7) Ber. N 6.50 Gef. N 6.42

racem.-*m*-Acetylamino-homohydratropasäure: Prismen aus Wasser. Schmp. 137°.

$C_{12}H_{15}O_3N$ (221.2) Ber. N 6.35 Gef. N 6.71

(–)-*m*-Acetylamino-homohydratropasäure: Prismen aus Wasser, Schmp. 123°; $[\alpha]_D^{20}$: -21.0° (in Äthanol).

$C_{12}H_{15}O_3N$ (221.2) Ber. N 6.35 Gef. N 6.42

racem.-*p*-Hydroxy-homohydratropasäure: Das Hydrochlorid der Aminosäure wurde wie üblich bei 0° diazotiert. Die Lösung wurde nach dem Verdünnen auf das doppelte Volumen auf 50° erwärmt. Die Reaktionslösung wurde ausgeäthert, dem Äther die Säure mit Alkali entzogen und die alkalische Lösung mit Kohle behandelt. Die Säure kristallisiert aus Chloroform und Petroläther in weißen Nadeln, Schmp. 102°.

$C_{10}H_{12}O_3$ (180.2) Ber. C 66.65 H 6.71 Gef. C 66.71 H 6.71

(–)-*p*-Hydroxy-homohydratropasäure: Analog der *racem*-ischen Säure, Schmp. 99°; $[\alpha]_D^{20}$: -18.5° (in Äthanol).

racem.-*m*-Hydroxy-homohydratropasäure: Diese Säure wurde bisher nur als Öl erhalten.

(–)-*m*-Hydroxy-homohydratropasäure: Analog der *p*-Säure; weiße Nadeln aus Chloroform und Petroläther. Schmp. 98°; $[\alpha]_D^{20}$: -15.2° (in Äthanol).

$C_{10}H_{12}O_3$ (180.2) Ber. C 66.65 H 6.71 Gef. C 67.20 H 6.60

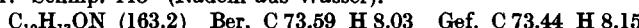
Konfigurationszuordnungen: Eine (–)-*p*-Amino-homohydratropasäure 54-proz. optischer Aktivität ergab nach dem Diazotieren und Verkochen mit Kupferwasserstoff eine (–)-Homohydratropasäure mit $[\alpha]_D^{20}$: -14.0° (in Benzol). Das entspricht einem Drehwert von $[\alpha]_D^{20}$: -26.0° für die vollaktive Säure.

Eine (–)-*m*-Amino-homohydratropasäure 45-proz. optischer Aktivität ergab bei der gleichen Behandlung eine (–)-Homohydratropasäure, $[\alpha]_D^{20}$: -12.0°. Dies entspricht $[\alpha]_D^{20}$: -26.7° für die vollaktive Säure.

racem.-Homohydratropasäure, dargestellt durch Hydrierung von α -Methyl-zimtsäure^{*)} mit Natriumamalgam, wurde nach den Angaben von Kipping⁴⁾ mit Chinin gespalten. Der Enddrehwert unseres Salzes betrug $[\alpha]_D^{20}: +116.2^\circ$; Schmp. 122°. Die daraus isolierte Säure zeigte in 1-dm-Rohr die Drehung $\alpha^{20} + 24.3^\circ$ und $d_4^{20} 1.062$; $[\alpha]_D^{20}: +22.9^\circ$ (Kipping +20.0°).

(+)-Homohydratropasäure-methylester: Aus der Säure mit Diazomethan, Sdp.₂₂ 230°, $d_4^{20} 1.017$, $\alpha^{20} + 30.7^\circ$ (1 dm, in Subst.), $[\alpha]_D^{20}: +30.1^\circ$.

(+)-Homohydratropasäure-amid: Aus dem Methylester mit konz. wäßrigem Ammoniak. Schmp. 115° (Nadeln aus Wasser).



Tafel 1. Rotationsdispersionen von substituierten Homohydratropasäuren bei 20°

| Substi-tuent | Lösungsmittel | Konz. g/100cem | [M] _C | [M] _D | [M] _{Hg₁} [*] | [M] _F | [M] _{Hg₂} [*] |
|---------------------------|------------------------|-------------------|------------------|------------------|--|------------------|--|
| H | i. Subst. | — | 31.3° | 40.8° | 49.1° | 65.9° | — |
| <i>p</i> -NO ₂ | Äthanol | 1.2 | 52.9° | 67.8° | 81.0° | 110.9° | 157.9° |
| | Benzol | 1.0 | 60.9° | 76.8° | 94.8° | 130.0° | 180.0° |
| | Chloroform | 1.4 | 58.6° | 75.5° | 91.8° | 125.5° | — |
| | Dioxan | 0.9 | 24.1° | 31.9° | 39.8° | 50.0° | 68.0° |
| | Na-Salz in Wasser | 1.5 | 84.0° | 104.0° | 126.5° | 172.5° | 222.0° |
| <i>p</i> -NH ₂ | Äthanol | 1.6 | 31.4° | 41.9° | 51.3° | 71.0° | 98.6° |
| | Dioxan | 1.1 | 24.7° | 34.0° | 44.8° | 64.5° | 86.0° |
| | Na-Salz in Wasser | 1.1 | 64.0° | 80.6° | 97.5° | 128.0° | 166.0° |
| | Hydrochlorid in Wasser | 0.7 | 66.1° | 82.5° | 99.9° | 129.0° | 167.0° |
| <i>p</i> -NH-Ac | Äthanol | 1.1 | 37.6° | 49.5° | 61.5° | 80.7° | — |
| | Dioxan | 1.0 | 35.8° | 43.5° | 52.3° | 67.8° | — |
| | Na-Salz in Wasser | 1.1 | 71.9° | 90.0° | 114.0° | 150.5° | 183.5° |
| <i>p</i> -OH | Äthanol | 0.4 | 30.0° | 33.3° | 39.6° | 54.0° | — |
| <i>m</i> -NO ₂ | Äthanol | 1.7 | 40.0° | 50.0° | 59.4° | 77.4° | 87.0° |
| | Benzol | 1.5 | 50.4° | 64.0° | 77.8° | 104.0° | 123.0° |
| | Chloroform | 1.7 | 47.9° | 60.7° | 73.6° | 96.0° | 115.5° |
| | Dioxan | 1.8 | 32.6° | 41.8° | 51.0° | 68.6° | 83.7° |
| | Na-Salz in Wasser | 1.0 | 72.6° | 92.5° | 110.0° | 147.0° | 175.0° |
| <i>m</i> -NH ₂ | Äthanol | 1.2 | 20.6° | 25.6° | 32.3° | 45.8° | — |
| | Dioxan | 1.5 | 12.9° | 17.1° | 20.0° | 28.7° | — |
| | Na-Salz in Wasser | 1.3 | 49.3° | 62.7° | 74.4° | 98.8° | — |
| | Hydrochlorid in Wasser | 1.5 | 60.9° | 76.7° | 93.2° | 122.0° | — |
| <i>m</i> -NH-Ac | Äthanol | 1.9 | 37.6° | 46.5° | 56.1° | 73.0° | 86.0° |
| | Dioxan | 1.2 | 26.1° | 32.8° | 37.4° | 47.8° | — |
| | Chloroform | 0.6 | 48.2° | 61.7° | 76.1° | 99.1° | — |
| | Na-Salz in Wasser | 1.0 | 68.2° | 85.2° | 101.0° | 132.3° | 166.7° |
| <i>m</i> -OH | Äthanol | 1.5 | 22.5° | 27.4° | 33.7° | 44.0° | — |
| | Dioxan | 1.4 | 15.5° | 19.7° | 24.3° | 34.3° | — |
| | Chloroform | 1.4 | 46.5° | 58.6° | 72.0° | 95.5° | — |

^{*)} W. H. Perkin, Ber. dtsch. chem. Ges. 10, 299 [1877].

^{*)} Hg₁ und Hg₂ sind die Linien 5460 und 4530 Å.

Tafel 2. Rotationsdispersionen von substituierten Homohydratropasäure-methylestern bei 20°

| Substi-tuent | Lösungsmittel | Konz. g/100ccm | [M] _C | [M] _D | [M] _{Hg₁} | [M] _F | [M] _{Hg₂} |
|---------------------------|---------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------------------|-------------------------------|
| H | i. Subst. | — | 42.7° | 53.6° | 64.3° | 86.3° | — |
| | Äthanol | 1.0 | 57.7° | 72.6° | 88.8° | 121.0° | — |
| | Benzol | 1.2 | 52.0° | 69.6° | 81.3° | 113.6° | — |
| | Dioxan | 0.8 | 39.9° | 54.1° | 68.7° | 95.9° | — |
| <i>p</i> -NO ₂ | Äthanol | 1.0 | 80.4° | 109.5° | 129.5° | 173.0° | 236.0° |
| | Benzol | 1.2 | 77.9° | 104.0° | 126.0° | 167.5° | 217.0° |
| | Chloroform | 1.3 | 72.6° | 94.0° | 115.0° | 155.0° | 201.0° |
| | Dioxan | 1.2 | 69.7° | 91.3° | 111.0° | 148.0° | 190.0° |
| <i>m</i> -NO ₂ | Äthanol | 1.0 | 71.6° | 89.5° | 108.5° | 145.0° | 170.0° |
| | Benzol | 0.8 | 75.4° | 96.2° | 116.0° | 155.0° | 183.0° |
| | Chloroform | 0.8 | 67.0° | 83.5° | 101.0° | 133.0° | 158.0° |
| | Dioxan | 1.0 | 65.6° | 82.8° | 99.5° | 132.5° | 156.0° |

Tafel 3. Rotationsdispersionen von substituierten Homohydratropasäure-amiden bei 20°

| Substi-tuent | Lösungsmittel | Konz. g/100ccm | [M] _C | [M] _D | [M] _{Hg₁} | [M] _F | [M] _{Hg₂} |
|---------------------------|---------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------------------|-------------------------------|
| H | Äthanol | 0.9 | 65.7° | 84.1° | 99.6° | 137.1° | — |
| | Benzol | 0.3 | 105.3° | 143.3° | 180.3° | 262.9° | — |
| | Dioxan | 0.5 | 71.4° | 95.8° | 118.5° | 158.8° | — |
| <i>p</i> -NO ₂ | Äthanol | 0.7 | 102.0° | 126.0° | 151.5° | 200.0° | 261.0° |
| | Benzol | 0.6 | 204.0° | 258.0° | 314.0° | 425.0° | 591.0° |
| | Dioxan | 0.6 | 107.0° | 128.0° | 161.0° | 204.0° | — |
| <i>m</i> -NO ₂ | Äthanol | 1.7 | 85.0° | 107.5° | 127.0° | 167.0° | 194.0° |
| | Benzol | 0.2 | — | 230.0° | — | — | — |
| | Dioxan | 1.2 | 111.0° | 142.5° | 169.0° | 227.0° | — |