

Über die Ramanspektren der Oxime. II*.

Von

L. Kahovec und K. W. F. Kohlrausch.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität und dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 24. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1952.)

Im folgenden teilen wir die Ergebnisse von Ergänzungsbeobachtungen zu unserer I. Mitteilung¹ über diesen Gegenstand mit. Das neue Zahlenmaterial ist im Anhang zusammengestellt; es ist nicht so erschöpfend, als es wünschenswert wäre, da die Gemeinschaftsarbeit durch die Abwanderung des einen von uns (*L. K.*) an ein anderes Institut unterbrochen wurde. Immerhin lassen sich, wie die anschließende Diskussion zu zeigen versucht, einige Aussagen ableiten.

1. Die charakteristische Frequenz der C:N-Bindung in der Oximgruppe C:N·OH.

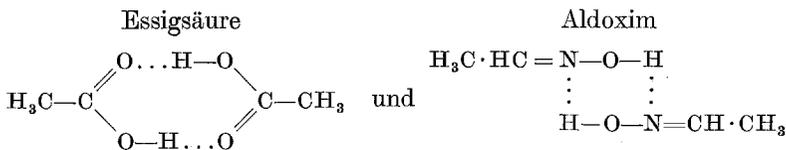
a) In Tabelle I sind zunächst die Frequenzwerte ω (C:N) in cm^{-1} der aliphatischen Oxime jenen der *Schiffschen* Basen² (speziell N-Methylalkylidenamininen) gegenübergestellt. In den zu den Basen analog gebauten Aldoximen liegen sie um rund 20 cm^{-1} tiefer. Hierfür könnte man zwei Effekte als Erklärung heranziehen: Entweder die stärkere Elektronenaffinität des an N sitzenden Hydroxylsauerstoffes, die π -Elektronen aus der Doppelbindung herauszieht. Oder die bekannte Assoziationsfähigkeit der Oxime; in diesem Falle allerdings müßte man eine am N-Atom angreifende H-Brücke annehmen, um die Frequenz-

* Herrn Prof. Dr. G. Jantsch zum 70. Geburtstag gewidmet.

¹ I: *L. Kahovec* und *K. W. F. Kohlrausch*, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 1541 (1942).

² *L. Kahovec*, Z. physik. Chem., Abt. B **45**, 364 (1939); Acta Phys. Austr. **1**, 307 (1948).

erniedrigung, etwa in Analogie zum Falle der Essigsäure-CO-Bindung, verständlich zu machen. Also Dimerisierung von



Diese Dimerisierung scheint gut zu den Erfahrungen³ über die Oximassoziation und über die Kleinheit des Dipolmomentes⁴ selbst in sehr verdünnten Lösungen zu passen. Der in der dimeren Säure mögliche

Bindungsausgleich innerhalb der $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ -Gruppe fehlt bei den Oximen;

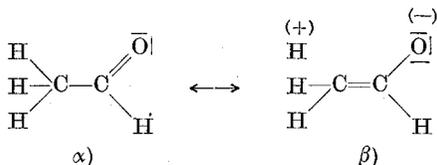
dementsprechend ist auch die Frequenzerniedrigung bei diesen weitaus geringer.

Tabelle 1. Frequenzwerte der C:N-Bindung.

R	Schiffsche Basen R · HC : N · CH ₃	Alkylaldoxime R · HC : N · OH	Alkylketoxime R · C (CH ₃) : N · OH
H ₃ C	1673	1660	1666
H ₃ · C ₂	1674	1652	1663
n — H ₇ · C ₃	1672	1652	1656
i — H ₇ · C ₃	1673	1649	1655
i — H ₉ · C ₄	—	1656	—

b) *Chloraloxim* ist ein besonders auffallendes Beispiel für das Verhalten der Doppelbindung in der Oximgruppe; die C:N-Frequenz beträgt 1619 cm⁻¹, ist also gegenüber jener in Acetaldoxim um nicht weniger als 40 cm⁻¹ erniedrigt. Dies ist deshalb unerwartet und überraschend, weil im Chloral Cl₃C · HC : O die C:O-Frequenz gegenüber jener im Acetaldehyd H₃C · HC : O um rund 40 cm⁻¹ erhöht ist. Qualitativ läßt sich dieser bemerkenswerte Unterschied vielleicht in folgender Art verständlich machen: Während von den mesomeren Grenzformen der Aldehyde:

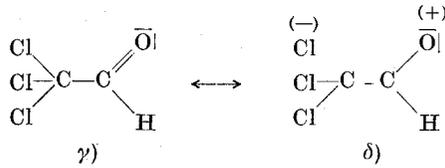
I Acetaldehyd



³ E. Beckmann, Z. physik. Chem. 2, 715 (1888).

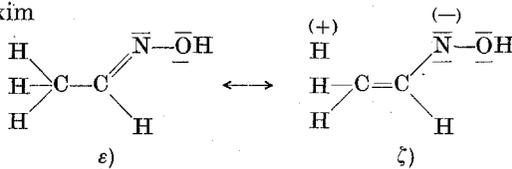
⁴ Vgl. z. B. O. Hassel und E. Naeshagen, Z. physik. Chem., Abt. B 4, 217 (1929).

II Chloral

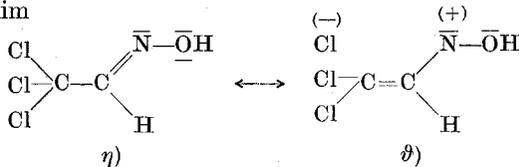


wegen der hohen Elektronenaffinität des Sauerstoffs in I die Form β , in II die Form γ einen verhältnismäßig starken Einfluß hat⁵, die CO-Frequenz daher von I nach II zunimmt, ist es bei den Oximen wegen der geringeren El.-Affinität des Stickstoffs umgekehrt:

III Acetaldoxim



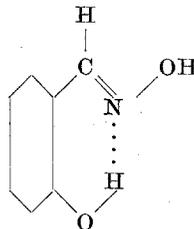
IV Chloraloxim



In III überwiegt der Einfluß von ε , in IV eher jener von ϑ , so daß die CN-Frequenz von III nach IV abnimmt.

Ob und wie weit derlei schematisierende Betrachtungen imstande sind, die beobachteten starken Unterschiede im Verhalten der Doppelbindungen auch quantitativ zu erklären, bleibt dabei eine offene Frage.

c) Im *Salicylaldoxim* geht die CN-Frequenz auf 1617 herab, verglichen mit dem Wert 1640 in Benzaldoxim. Es dürfte kaum zweifelhaft sein, daß diese Erniedrigung durch die zu einem „inneren“ Ring führende Wasserstoffbrücke bewirkt wird:



Ganz ähnliche Anomalien treten bei der CO-Gruppe der aromatischen Carbonylverbindungen auf, wenn in Ortho-Stellung mit OH substituiert

⁵ Vgl. H. Seewann-Albert, Acta Phys. Austr. 1, 346 (1948).

wird⁶. Auch das unterschiedliche chemische Verhalten („Unterdrückung des Phenolcharakters“) des o-Oxybenzaloxims gegenüber den analogen m- und p-Derivaten wird auf Ringbildung zurückgeführt^{7, 8}.

d) Auch bei den *Glyoximen* ist das Verhalten der CN-Frequenzen eigenartig:

Methylglyoxim	$\text{HO} \cdot \text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{HC}=\text{N} \cdot \text{OH}$	1516 (8)	1630 (4)
Dimethylglyoxim	$\text{HO} \cdot \text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-(\text{H}_3\text{C})\text{C}=\text{N} \cdot \text{OH}$	1506 (7)	1645 (12)
Phenylglyoxim	$\text{HO} \cdot \text{N}=\text{C}(\text{Ar})-\text{HC}=\text{N} \cdot \text{OH}$	α	1506 (6) [1606 (12)]
		β	1524 (8) [1607 (14)]

Die eckig geklammerten Frequenzen gehören zum Doppelbindungssystem der Benzolkette und verdecken möglicherweise eine durch Konjugation mit ihr erniedrigte (verglichen mit den Alkylglyoximen) CN-Frequenz. Ob der überraschend niedere Wert (~ 1510) der einen der beiden CN-Linien auf die Auswirkung der mechanischen Koppelung zweier CN-Gruppen zurückführbar ist, können wir nicht entscheiden, wenngleich diese Erklärung naheliegt.

2. Zur Stereoisomerie der Oxime.

a) *Acetaldoxim*. Linienzahl und Polarisationsverhältnisse im Ramanspektrum sowie der Vergleich mit den Spektren ähnlich gebauter Moleküle (Dimethyläthylen, Äthyliden-methylamin, Azomethan) haben uns (vgl. I) zur Aussage geführt, daß das flüssige $\text{H}_3\text{C}-\text{HC}=\text{N}-\text{OH}$ entweder in cis- (anti bezüglich H und OH) Form der Kette oder als ein cis-trans-Gemisch vorliegt. Diesbezüglich scheinen wir in Übereinstimmung mit der allgemeinen Anschauung⁹ zu stehen.

b) *Benzaloxim*. Ramanspektren für beide isomere Formen (α und β) liegen vor für Phenylglyoxim (vgl. den Abschnitt I d) mit sehr unvollständigem Ergebnis, für die Hydrochloride von Mesityloxydoxim und für Benzaloxim. Eine Analyse der Spektren gelang nur im letztgenannten Fall, über den bereits eine vorläufige Mitteilung¹⁰ vorgelegt wurde.

⁶ L. Kahovec und K. W. F. Kohlrusch, Z. physik. Chem., Abt. B 38, 119 (1937).

⁷ Vgl. N. V. Sidgwick, The organic Chemistry of Nitrogen, S. 194. Oxford. 1937.

⁸ Vgl. K. Freudenberg, Stereochemie, S. 979. Wien: Deuticke. 1932.

⁹ Vgl. Anm. 8, S. 984 und 991.

¹⁰ L. Kahovec und K. W. F. Kohlrusch, Anz. Akad. Wiss. Wien 81, 31 (1944).

Tabelle 2. Ramanspektren von Benzaldoxim.

Nr.	α -Form			β -Form (krist.)	Zuordnung
	$B \cdot M \cdot (fl)$	(fl)	(krist.)		
1.		189 (3 <i>sb</i>) <i>e</i>	↑	↑	○ Γ
2	308 (2)	311 (4) <i>k, e</i>			○ Δ
3	371 (2)	372 (4) <i>k, e</i>	verdeckt	verdeckt	○ Δ
4	452 (1)	445 (1) <i>e</i>			○ Γ
5		506 ($1/2$) <i>e</i>	↓	↓	○ Γ
6			583 (00) <i>e</i>	578 (0) <i>e</i>	×
7	618 (3)	616 (5) <i>k, e</i>	622 (3) <i>e</i>	619 (3) <i>e</i>	○ ω_2
8		639 (1) <i>e</i>	647 (0?) <i>e</i>		×
9	746 (1)	750 (2) <i>k, e</i>	764 (1) <i>e</i>	733 ($3/2$) <i>e</i>	○ ω_1
10		841 ($1/2$) <i>e</i>			○ $\gamma_{2,3}$
11	858 (2)	866 (4) <i>k, e</i>	876 (2) <i>e</i>	846 ($3/2$) <i>e</i>	× (N · O?)
12	996 (5)	999 (11) <i>k, f, e</i>	1004 (9) <i>f, e</i>	1002 (8) <i>g, f, e</i>	○ ω_4
13	1020 (2)	1027 (5) <i>k, e</i>	1033 (3) <i>e</i>	1030 (3) <i>e</i>	○ δ_5
14		1155 (3) <i>k, e</i>	1159 (1) <i>e</i>	1159 ($3/2$) <i>e</i>	○ δ_4
15	1180 (3)	1176 (7) <i>k, i, e</i>	1184 (6) <i>e</i>	1186 (7) <i>f, e</i>	○ δ_3
16	1207 (5)	1210 (11) <i>k, i, e</i>	1214 (10) <i>g, e</i>	1209 (2) <i>e</i>	○ ω_3
17	1285 (2)	1292 (5) <i>k, e</i>	1286 ($1/2$) <i>e</i>	1295 ($1/2$) <i>e</i>	○ δ_1
18		1322 (5) <i>k, e</i>	1324 (4 <i>b</i>) <i>e</i>	1354 (5) <i>e</i>	× (C · H)
19	1433 (2)	1440 (6) <i>k, e</i>	1443 (5) <i>e</i>	1434 (4) <i>e</i>	○ ω_5
20			1475 (3) <i>e</i>		×
21		1498 (5) <i>k, e</i>	1501 (5) <i>e</i>	1491 ($3/2$) <i>e</i>	○ ω_6
22		1575 (5) <i>k, e</i>	1579 (2) <i>e</i>		○ ω_7
23	1603 (5)	1600 (12) <i>k, f, e</i>	1602 (13) <i>f, e</i>	1598 (13) <i>f, e</i>	○ ω_8
24	1628 (5)	1629 (11) <i>k, e</i>	1635 (12) <i>f, e</i>	1645 (12) <i>e</i>	× (C:N)
25	3052 (3 <i>b</i>)	3054 (5 <i>b</i>) <i>k, e</i>	fehlt	fehlt	ν

Zunächst bringt Tabelle 2 das vorliegende Beobachtungsmaterial: Spalte 1, fortlaufende Numerierung der Ramanlinien; Spalte 2, Beobachtungen von *Bonino-Manzoni*¹¹ an der flüssigen α -Form; Spalten 3, 4, 5, eigene Beobachtungen an der flüssigen bzw. kristallisierten α - und an der kristallisierten β -Form; Spalte 6, der Zuordnungsversuch, der sich auf die im folgenden kurz angedeutete Analyse der Spektren bezieht. Das Zeichen ○ bedeutet, daß die Frequenz zu einer Schwingungsform der Gruppe $C_6H_5 \cdot C$ gehört, und zwar zu nichtebenen (Γ) bzw. ebenen (Δ) Biegungs- und zu ebenen (ω) Valenzschwingungen der CC-Kette, oder zu Biegungs- (γ, δ) und Valenz- (ν) Schwingungen der arom. CH-Bindung. Dabei ist zu bemerken, daß ω_1 und ω_3 erfahrungs- und rechnungsgemäß substituentenempfindlich sind. — Die mit × bezeichneten Frequenzen sind somit der Oximgruppe HC:N · OH zuzuordnen.

Abb. 1 vermittelt einen Einblick in die Grundlagen der in Tabelle 2 angegebenen Zuordnung, wobei allerdings auf die ins Einzelne gehende

¹¹ G. B. Bonino und R. Manzoni-Ansidei, Z. physik. Chem., Abt. B 22, 169 (1933).

Analyse der Spektren monosubstituierter Benzole nur verwiesen werden kann¹².

In den Vergleichsmolekülen II bis V unterscheiden sich die cis- und trans-Formen durch: 1. Die Benzolfrequenz ω_3 nimmt von cis nach trans zu; 2. die Benzolfrequenz ω_7 tritt, wenn überhaupt, nur in cis auf (zwei weitere Beispiele, Stilben und das Acetat zu IV, stützen diese Aussage); 3. die C:C-Frequenz der Gruppe HC:CH nimmt von cis nach trans zu; 4. die eine der zugehörigen δ (CH)-Frequenzen (um 1260)

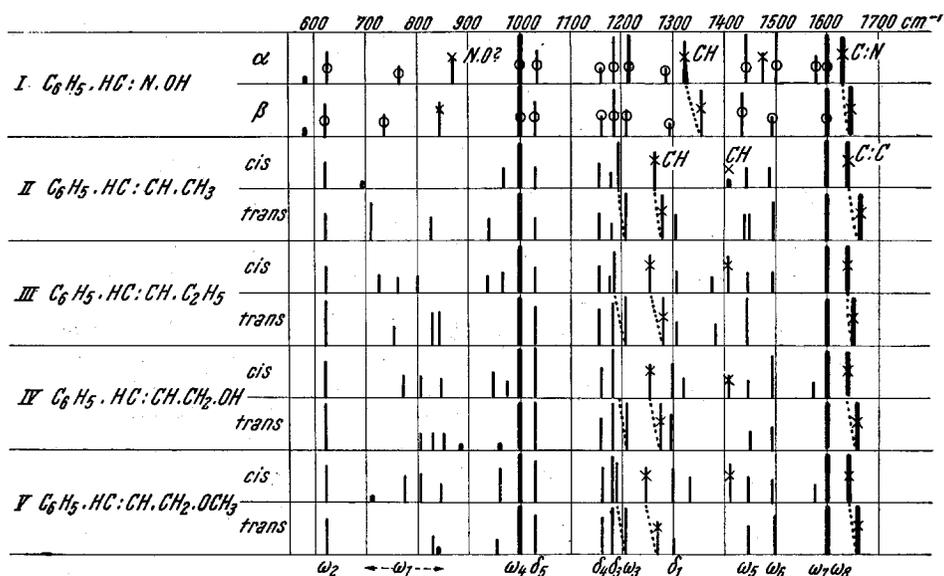


Abb. 1. Ramanspektren von Benzaldehydoxim und Vergleich mit ähnlichen Strukturen in cis- und trans-Stellung.

nimmt von cis nach trans zu; 5. die zweite δ (CH)-Frequenz (um 1410) ist aus Symmetriegründen nur in cis ramanaktiv.

Vergleicht man diese Unterschiede mit jenen in den Oximspektren, so findet man Aussage 2, 3, 4 wieder beim Übergang vom α - zum β -Spektrum; bezüglich Aussage 1 ergibt sich statt einer Frequenz- nur eine starke Intensitätsänderung, während Aussage 5 nur zum Vergleich herangezogen werden könnte, wenn das Oxim in der sogenannten Nitron-

form $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HC} \begin{matrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{matrix} \cdot \text{N}$ vorläge. Dann wäre allerdings auch die Linie Nr. 20 von Tabelle 2 erklärt und in Übereinstimmung mit Aussage 5.

¹² K. W. F. Kohlbrausch und Mitarbeiter, Mh. Chem. 74, 1 (1941); 74, 253 (1942); 76, 32 (1944); 76, 112 (1945).

Somit ergibt sich: Soweit man überhaupt aus den Schwingungsspektren der stereoisomeren Benzaldoxime Rückschlüsse auf die Struktur ziehen kann, muß man das niedriger schmelzende α -Oxim der cis-Form (bezüglich der Stellung von Ar und OH, das ist die anti-Form bezüglich der Stellung von H und OH) zuordnen. Und dies steht im Widerspruch zu der Folgerung, die aus dem chemischen Verhalten gezogen wird.

Anhang.

Wenn nichts anderes vermerkt, wurden die Oxime aus den entsprechenden Aldehyden bzw. Ketonen, Hydroxylaminhydrochlorid und Na_2CO_3 in wäßriger Lösung hergestellt. Zumeist wurde das Reaktionsgemisch mit NaCl gesättigt und das sich abscheidende Oxim nach der Abtrennung und Trocknung (mit Na_2SO_4) durch Destillation oder Umkristallisation gereinigt. — Es bedeutet: N ... Aufnahme in der „Normalapparatur“; N_1 ... mit Filter, N_2 ... mit Filter C, N_3 ... ohne Filterung des eingestrahnten Hg-Lichtes; ferner F ... Aufnahme in den Festkörperapparaturen, F_1 (Aufstrahlungsmethode, Hg e-Erregung), F_2 (Durchstrahlungsmethode, Hg k-Erregung).

1. *Propionaldoxim* $\text{H}_5\text{C}_2 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{H}$; Sdp. 132 bis $135^\circ/760$ (Lit. 131 bis $131,5^\circ$, 131 bis 132° , 135°); $n_{\text{D},20} = 1,4299$ (Lit. 1,4287). — $N_{1,2,3}$; Zahl der Streulinien $n = 43$.

$\Delta\nu = 142$ (5), 223 (4), 340 (5 b), 435 (5), 487 (1), 551 (6), 615 (1), 690 (0 b), 766 (0 b), 887 (5), 923 (5), 1030 (6), 1075 (4), 1252 (3), 1290 (7), 1330 (4), 1368 ($1/2$?), 1433 (8), 1459 (8), 1652 (10), 2882 (12), 2908 (8), 2940 (12), 2976 (12).

Das von *M. Milone* ermittelte Ramanspektrum ist unbrauchbar.

2. *n-Butyraldoxim* $\text{H}_7\text{C}_3 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{H}$; Sdp. 61,5 bis $63,0^\circ/16$, Sdp. 150 bis $152^\circ/760$ (Lit. 152°); $n_{\text{D},17,5} = 1,4369$ (Lit.?). $N_{1,2}$, $n = 43$.

$\Delta\nu = 199$ (6 b), 315 (5), 406 (4), 463 (2), 551 (4), 591 (3), 678 (1 b), 826 (3), 882 (5), 934 (4), 1015 (2), 1055 (2), 1089 (4), 1146 ($1/2$), 1226 (3), 1258 (5), 1295 (7), 1330 (1), 1430 (2), 1452 (8), 1652 (9), 2733 (2), 2870 (11), 2907 (10), 2934 (11), 2970 (8).

3. *i-Butyraldoxim* $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC} \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{H}$; Sdp. 53,0 bis $53,5^\circ/15$, Sdp. 140 bis $142^\circ/760$ (Lit. 139° , 140°); $n_{\text{D},20,5} = 1,4288$ (Lit. 1,4302). $N_{1,3}$, $n = 51$.

$\Delta\nu = 140$ (5 b), 210 (6 b), 327 (6), 347 (2), 454 (5), 483 (3), 558 (6), 602 (5), 688 (1), 832 (4), 850 (8), 925 (8), 962 (8), 1102 (8), 1154 (0), 1178 (6), 1280 (8), 1330 (8), 1384 (2), 1455 (9), 1649 (10), 2870 (6), 2910 (10), 2970 (2).

4. *i-Valeraldoxim* $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC} \cdot \text{H}_2\text{C} \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{H}$; Sdp. 68 bis $70^\circ/11$, Sdp. 157 bis $158^\circ/760$ (Lit. $161,3^\circ$); $n_{\text{D},20} = 1,4320$ (Lit. 1,4367). Verunreinigt durch Isovaleriansäure? $N_{1,3}$, $n = 38$.

$\Delta\nu = 201$ (5 b), 276 (1), 296 (1), 331 (4), 372 (1 b), 439 (4), 564 (0), 597 (4 b), 680 (2 b), 806 (8), 834 (3), 921 (3), 959 (9), 1046 (3), 1114 (8), 1165 (7), 1228 (7), 1270 (8), 1335 (9), 1455 (10 b), 1656 (10), 2868 (12), 2964 (12).

5. *Chloraldoxim* $\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{H}$. Dargestellt aus Chloralhydrat und Hydroxylaminhydrochlorid in Anwesenheit von CaCl_2 in wäßriger Lösung. Nach dem Erwärmen auf 50 bis 60° wurde im Kühlschrank abgekühlt, CaCl_2 mit H_2O in Lösung gebracht und das Oxim abfiltriert. Nach dem Trocknen wurde im Vakuum destilliert. Der Vorlauf besteht aus Chloral-

hydrat. Sdp. 71 bis 73°/12 (Lit. Sdp. 85°/20). Das Oxim blieb flüssig (Lit. Schmp. 39 bis 40°, 56°). $N_{1,3}$, $n = 32$.

$\Delta\nu = 168$ (6), 198 (1), 220 (1), 255 (7), 291 (2), 365 (4?), 392 (0), 426 (10), 675 (4 b), 752 (7), 792 (6), 817 (2), 918 (3), 1007 (3), 1124 (6), 1252 (1), 1619 (9 b), 3020 (2??).

6. α -Benzaldoxim $H_5C_6 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot H$. Das in üblicher Weise dargestellte und mit CO_2 ausgefällte flüssige Oxim wurde mit Na_2SO_4 getrocknet und mehrmals im Vakuum destilliert. Sdp. 117°/12 (Lit. Sdp. 117,5°/14); $n_{D,17} = 1,590$ (Lit. $n_{D,20} = 1,5827$). Durch Abkühlen wurde das Oxim zum Kristallisieren gebracht. Schmp. 38° (Lit. 35°). Aufnahmen an der unterkühlten Flüssigkeit: $N_{1,2,3}$, $n = 49$. Aufnahme am Kristallpulver: F_1 , $n = 23$.

Zahlenangaben zu Nr. 6 und 7 im Text, Tabelle 2.

7. β -Benzaldoxim. Darstellung aus der α -Form nach Beckmann. Die ätherische Lösung der β -Form wurde mit Na_2SO_4 getrocknet, mit Aktivkohle erwärmt, filtriert und das Filtrat im Vakuum eingengt; die entstehenden Kristalle wurden abgesaugt. Schmp. 113° (Lit. 126, 128 bis 130°). F_1 , $n = 19$.

8. Methyl-*n*-propyl-ketoxim $H_3C \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_3H_7$. Sdp. 68 bis 69°/15, Sdp. 167 bis 169°/760 (Lit. Sdp. 167°/763); $n_{D,18} = 1,4456$ (Lit. $n_{D,20} = 1,4450$). $N_{1,2}$, $n = 46$.

$\Delta\nu = 186$ (7 sb), 311 (4 b), 350 (4 b), 392 (4), 432 (1?), 517 (5), 601 (5), 644 (1/2), 766 (2), 817 (8), 855 (1), 892 (3 b), 958 (5 b), 998 (1), 1040 (5), 1098 (6), 1214 (4), 1258 (4), 1298 (5), 1338 (1), 1370 (1 b), 1440 (6 b) + 1458 (6 b), 1656 (10), 2873 (12), 2920 (12 b), 2972 (10).

9. Methyl-*i*-propyl-ketoxim $H_3C \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(CH_3)_2$. Sdp. 60 bis 61°/14, Sdp. 151°/760 (Lit. 157 bis 158°); $n_{D,19} = 1,4431$ (Lit.?). $N_{1,2,3}$, $n = 45$.

$\Delta\nu = 191$ (5 sb), 322 (2), 352 (5), 381 (1/2?), 485 (5), 544 (1/2?), 598 (4), 717 (2), 770 (6), 878 (5), 950 (6), 995 (3), 1072 (1), 1101 (6), 1153 (1), 1262 (1), 1298 (4), 1370 (1 b), 1452 (8 b), 1655 (8), 2872 (5), 2916 (10), 2964 (10).

10. α -Mesityloxydoxim $(H_3C)_2C:CH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. Sdp. 70°/2 (Lit. 85°/10); Sdp. 184 bis 187°/760 (Lit. 180 bis 190° Zers.); $n_{D,21} = 1,4905$ (Lit. 1,4908). $N_{1,2}$, $n = 43$. Stoff vor der Aufnahme schwach bläulich, nachher etwas lichter.

$\Delta\nu = 320$ (4 b), 380 (2 b), 445 (6), 486 (2), 535 (6), 587 (1), 607 (0), 680 (2), 816 (7 sb, doppelt?), 857 (1), 968 (6 b), 1020 (6), 1065 (6), 1185 (4), 1250 (2), 1293 (8), 1341 (2), 1380 (8), 1448 (7 b), 1490 (0?), 1610 (10 b), 1648 (12), 2915 (11 b), 2973 (3).

10 a. Hydrochlorid von (10). In die gekühlte, absolut ätherische Lösung des Oxims (10) wurde trockenes HCl-Gas eingeleitet. Das ausfallende Hydrochlorid mußte nach Trocknung über NaOH ohne weitere Reinigung zur Aufnahme verwendet werden, da laut Lit.-Angabe bei Umfällung das β -Derivat entsteht. Schmp.: Sintern ab etwa 60°, bei 75° zum Teil geschmolzen, dann (Umwandlung in β ?) wieder fest (Lit.: Sintern unter 55°, teilweisen Schmelzen bei etwa 62°, völlig bei 70°, Erstarrung bei 80°). F_2 , $n = 20$.

$\Delta\nu = 510$ (0?), 761 (0), 801 (1/2), 862 (3), 891 (0), 976 (1/2), 1012 (6 b), 1061 (5), 1096 (0), 1200 (6), 1295 (9), 1356 (5), 1389 (6), 1479 (2?), 1510 (2), 1625 (8 b), 1657 (10 b), 2913 (4 b), 2987 (0).

11. β -Mesityloxydoxim. Darstellung aus dem zugehörigen Hydrochlorid (11 a) durch Versetzen mit Na_2CO_3 -Lösung; aus H_2O mit Aktivkohle

umkristallisiert. Schmp. 46° (Lit. 49°). Keine Aufnahme möglich, da bei Bestrahlung Verflüssigung und Umwandlung in die α -Form eintritt.

11 a. Das *Hydrochlorid* von (11) wurde durch Einleiten von trockenem HCl-Gas in die *nichtgekühlte*, absolut ätherische Lösung des α -Oxims dargestellt. Das ausgeschiedene Hydrochlorid wurde abgesaugt und über H_2SO_4 und NaOH getrocknet. Schmp. 117° unter Zersetzung (Lit. 123° , Zers.). $F_{1, 2}$, $n = 51$.

$\Delta\nu =$ (verdeckt bis 450), 485 (1), 604 (2), 757 (1), 792 (1), 807 (2), 865 (4), 902 (4), 986 (6), 1013 (6), 1044 (3), 1080 ($1/2$), 1095 (4), 1206 (4), 1308 (6), 1366 (5), 1391 (7), 1422 (4), 1471 (6), 1510 (7), 1601 (4?), 1630 (16), 1660 (16), 2751 (3), 2922 (10), 2991 (4), 3045 ($1/2$).

12. *Glyoxim* $H \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot H$. Darstellung aus Polyglyoxal (*Schuchardt*) und Hydroxylamin in wäßriger Lösung. Schmp. 173° u. Zers. (Lit. 178°). Einige Eigenschaften des Stoffes stimmen mit den Literaturangaben nicht überein. Z. B. Nadeln statt Tafeln, unlöslich in Äther statt löslich, Zersetzung beim Schmelzen. Auch das Spektrum ist trotz 82stündiger Exposition ganz unvollständig. F_1 , $n = 7$.

$\Delta\nu =$ (verdeckt bis 650), 753 (0), 865 ($1/2$), 1008 (2), 1117 (0), 1294 (2), 1370 (0), 1631 (0).

13. *Methylglyoxim* $H_3C \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot H$. Darstellung aus Isonitrosoaceton (*Schuchardt*) und mehrmalige Umkristallisation aus H_2O mit Aktivkohle. Schmp. $156,5^\circ$ (Lit. 153, 156, 157°). $F_{1, 2}$, $n = 35$.

$\Delta\nu =$ 500 (3), 854 (3), 936 ($1/2$), 1002 (2), 1035 (6 b), 1186 (0?), 1212 (1?), 1267 (12), 1321 (5), 1376 (3), 1450 (2 b), 1516 (8), 1630 (4), 1691 ($1/2$), 2938 (4), 3021 (2).

14. α -*Phenylglyoxim* (syn.) $H_5C_6 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot H$. Darstellung aus Na-Isonitrosoacetophenon. Schmp. 169° , nach Sintern ab 162° (Lit. 168°). $F_{1, 2}$, $n = 35$.

$\Delta\nu =$ 624 (5), 668 (2), 708 (1), 769 (3), 804 (2), 864 (2), 996 (3), 1002 (6), 1036 (4), 1077 ($1/2$), 1108 (6), 1151 ($1/2$), 1187 (2), 1290 (6), 1336 (5), 1373 (0), 1412 (0), 1470 (3), 1506 (6 b), 1606 (12 b), 3070 (7).

15. β -*Phenylglyoxim* (anti). Aus dem α -Oxim wurde durch Einleiten von trockenem HCl-Gas in die absolut ätherische Lösung das Hydrochlorid des β -Oxims erhalten, das an feuchter Luft von selbst HCl verliert und das Oxim gibt. Schmp. 177° (Lit. 180°). F_1 , $n = 13$.

$\Delta\nu =$ (bis 600 verdeckt), 620 (3), 951 (2 b), 1006 (7), 1039 (2), 1109 (7), 1181 (0), 1287 (7), 1337 (6), 1524 (8), 1607 (14 b).