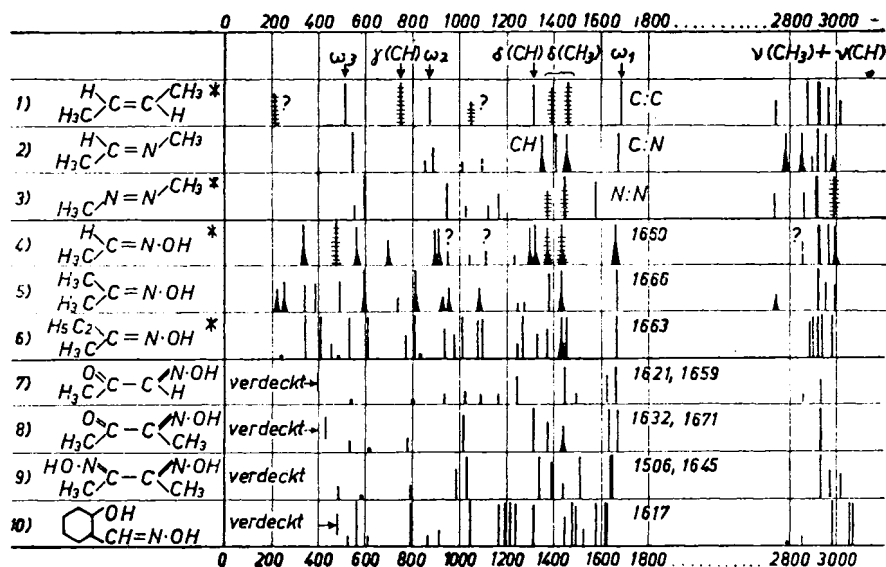


210. L. Kahovec und K. W. F. Kohlrausch: Raman-Effekt und Konstitutions-Probleme, XXI. Mitteil.: Oxime (I).

[Aus d. Physikal. Institut d. Techn. Hochschule Graz.]

(Eingegangen am 4. November 1942.)

Die Raman-Spektren der Oxime sind bisher verhältnismäßig wenig bearbeitet worden; die vorhandenen Angaben sind in der Literatur verstreut, häufig unvollständig und untereinander wenig übereinstimmend; zur systematischen Untersuchung liegen nur Ansätze vor. Wir beabsichtigen diese gründliche Bearbeitung nachzuholen und berichten hier über deren ersten Ergebnisse. Das über die Raman-Spektren von Acetaldoxim, Dimethyl- und Methyl-äthyl-ketoxim, Isonitroso-acetophenon und -aceton, Diacetylmonoxim und -dioxim sowie Salicylaldoxim gewonnene Beobachtungsmaterial ist im Anhang zahlenmäßig zusammengestellt. Die Abbildung vermittelt den für die Diskussion nötigen Überblick. Es ergeben sich daraus, wie im folgenden punktweise ausgeführt wird, eine Reihe von Feststellungen:



Schwingungs-Spektren: Nr. 1, 2, 3, *trans*-Dimethyläthylen, Äthyliden-methylamin, Azomethan als Vergleichsmoleküle; Nr. 4, 5, 6, Oxime von Acetaldehyd, Aceton, Methyl-äthylketon; Nr. 7, Isonitrosoaceton; Nr. 8, 9, Mono- und Dioxim von Diacetyl; Nr. 10, Salicylaldoxim. Für mit * bezeichnete Substanzen liegen Polarisationsmessungen vor; quergestrichelte Linien wurden depolarisiert gemessen.

1) Der Absolutwert der C:N-Frequenz in der Oximgruppe C:N.OH wurde von H. J. Bernstein und W. H. Martin¹⁾ für Acetaldoxim, Dimethyl- und Diäthylketoxim zu 1673, 1682, 1680 angegeben. Dies ist, wie der Vergleich mit eigenen bzw. mit Messungen von M. Milone²⁾, J. Goubeau³⁾.

¹⁾ Trans. Roy. Soc. Canada Sect. III **31**, 105 [1937].

²⁾ Atti R. Accad. Sci. Torino [Classe Sci. fisich. mat. nat.] **72**, XV [1937]; Gazz. chim. Ital. **67**, 527 [1937].

³⁾ B. **68**, 912 [1935].

D. Biquard⁴⁾ zeigt, unrichtig; die Werte betragen vielmehr 1660, 1666, 1662, wobei die letzte Zahl von uns noch nicht nachgeprüft wurde. Wenn aus Verschiebungen charakteristischer Frequenzen auf konstitutive Einflüsse zurückgeschlossen werden soll, ist es wesentlich, die Normalwerte richtig zu bestimmen. — Um die einleitend erwähnte schlechte Übereinstimmung der bisherigen Beobachtungen und die Notwendigkeit einer Neubearbeitung an einem Beispiel darzutun, sind in Tafel 1 die von Goubeau, Milone, Bernstein und Martin angegebenen Spektren für Acetaldoxim den von uns in der Normalapparatur (N) und mit großer Dispersion (A) ermittelten gegenübergestellt. Bei Betrachtung des Frequenzbereiches unter 1200 cm^{-1} könnte man fast im Zweifel sein, ob die genannten Autoren am gleichen Stoff gemessen haben.

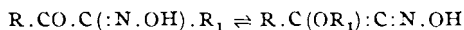
Tafel 1.
Raman-Spektren von Acetaldoxim.

Nr.	Goubeau	Milone	Bernstein u. Martin	Verfasser, s. Anhang			
				N	A	ρ	I
1	---	---	192 (3)	---	---	---	---
2	320 (m)	---	---	326 (5 b)	328 (5 ssb)	0.54	17
3	464 (s)	491 (1)	463 (2)	468 (3)	472 (5 d)	0.93	8
4	562 (m)	---	563 (3)	565 (5 sb)	564 (7 d)	0.25	15
5	---	---	674 (1)	690 (1 b)	686 (2 b)	---	---
6	806 (s)	876 (1)	---	von } 3 ssb	887 (4 b)	0.32	18
7	---	921 (3)	905 (5 b)	878 } bis 943	912 (4 b) 944 (1)		
8	---	---	---	1037 (1 b)	1040 ($\frac{1}{2}$)	0.34	4
9	---	---	---	1094 (1 b) ?	1112 (1) ?		
10	---	1119 (1)	---	---	1232 ($\frac{1}{2}$)	0.49	20
11	---	---	---	1298 (2 sb)	1292 (4 b)		
12	---	---	---	1316 (5 sb)	1316 (6 sb)	0.79	10
13	1309 (s)	1341 (2)	1314 (6 sb)	1374 (2 sb)	1373 (4 sb)		
14	1371 (s)	---	---	1436 (4 sb)	1434 (6 sb)	0.60	18
15	1432 (m)	1449 (5)	1454 (6 b)	1659 (6)	1660 (8 b)	0.31	20
16	1653 (s)	1666 (6)	1673 (6)	2855 (2 b) ?	2850 (2) ?	0.16	40
17	---	2848 (5)	---	2923 (8)	2925 (15 b)		
18	2924 (st)	2910 (6)	2925 (10)	2958 (3)	2960 (4)	---	---
19	2959 (m)	---	---	2992 (3)	2990 (4 b)		
20	2987 (s)	---	3005 (5)	---	---	---	---
21	---	---	3350 (2 sb)	---	---	---	---

2) OH-Valenzfrequenzen: Bernstein und Martin geben ferner für die genannten 3 Substanzen OH-Valenzfrequenzen bei 3350, 3402, 3350 an; wir können diesen Befund nicht bestätigen. Obwohl bei Acetaldoxim und Acetonoxim sehr kräftige Linien im Bereich um 3000 beobachtbar waren und die diesbezüglichen Verhältnisse insbesondere bei den Pulveraufnahmen an Acetonoxim besonders günstig lagen, konnten Frequenzen um 3350 nicht beobachtet werden. Wohl aber wurden für die Oxime der Diketone (in Nr. 8 und 9 der Abbild. nicht eingetragen) schwache Linien um 3200 und 3290 sicher, für Acetonoxim Nr. 5 bei 3218 mit einiger Wahrscheinlichkeit festgestellt.

⁴⁾ Bull. Soc. chim. France [5] 6, 1230 [1939].

3) Tautomerie der Isonitrosoketone. Milone⁵⁾ gibt an, in Chloroformlösungen der Monoxime von aliphatischen 1.2-Dioxo-Verbindungen im Frequenzbereich der Doppelbindungen drei Linien bei etwa 1610, 1650, 1710 gefunden zu haben; die beiden ersteren ordnet er einer C:C- und C:N-, die letzte der C:O-Bindung zu und schließt auf das Vorhandensein eines tautomerer Gleichgewichtes:



Dieser Schluß ist erstens schon deshalb unrichtig, weil die C:C-Bindung bei Kumulierung mit einer zweiten Doppelbindung keine Frequenz um 1600 mehr liefert; wegen der Kopplungsresonanz im System $>C:C:N$ — müßten vielmehr wie im Allen und seinen Derivaten statt zweier Linien um 1600 eine starke Linie um 1000 und eine schwache um 2000 auftreten. Zweitens wird der ganzen Überlegung der Boden entzogen oder zum mindesten sehr unsicher gemacht dadurch, daß es uns bei Nachprüfung der Beobachtung nicht gelang, Milones experimentellen Befund zu bestätigen: Sowohl im krystall. Isonitrosoaceton (Nr. 7 der Abbild.) als auch im krystall. Diacetylmonoxim (Nr. 8) traten nur zwei Doppelbindungslinien auf, nicht drei; ebensowenig konnten 3 Linien in einer Chloroformlösung des erstgenannten Stoffes gefunden werden. Da in Milones Arbeit keinerlei sonstige Zahlenangaben über die aufgenommenen Spektren mitgeteilt werden, läßt sich über die Ursache der Unstimmigkeit zwischen ihm und uns nichts weiter sagen.

4) Die Konfiguration des Acetaldoxims. In der Abbild. sind im obersten Feld die Raman-Spektren von *trans*-Dimethyl-äthyl⁶⁾ (Nr. 1), Äthyliden-methylamin⁷⁾ (Nr. 2) und Azomethan^{8) 9)} (Nr. 3) als Beispiele für die *trans*-Konfiguration einer Kette A—B=C—D eingetragen. Die Linien ω_1 , ω_2 , ω_3 gehören zu den drei ramanaktiven totalsymmetrischen Kettenschwingungen, $\gamma(CH)$, $\delta(CH)$, $\nu(CH)$ bzw. $\delta(CH_3)$, $\nu(CH_3)$ zu den Deformations- und Valenz-Schwingungen der Methin- bzw. Methyl-Gruppen. Das Beispiel Nr. 1 scheint molekülfremde Linien (Verunreinigung?) aufzuweisen. Vergleicht man mit Spektrum Nr. 4, so kommt man zu dem Schluß, daß das flüssige Acetaldoxim sicher nicht in der *trans*-Form (*syn*-Stellung) allein vorliegt, wenn diese überhaupt verwirklicht ist; denn ein solche Form dürfte selbst bei Berücksichtigung der geringen Unsymmetrie des Moleküls keine depolarisierte Linie höherer Intensität im tiefen Frequenzgebiet der Ketten-Deformations-Schwingungen aufweisen, welchen offenbar die Linie 470(5, dp) zuzuordnen ist. Dies und die merkliche Vermehrung der Linienzahl spricht dafür, daß entweder die *cis*-(*anti*-)Form oder ein Gemisch beider Formen vorliegt. Da aber noch leise Zweifel an der Reinheit des verwendeten Präparates (mit ? versehene Linien sind vielleicht molekülfremd, vergleiche dazu die Ausführungen im Anhang) bestehen, möchten wir die endgültige Stellungnahme verschieben, bis wir mindestens den Versuch gemacht haben, das Raman-Spektrum an einem einwandfreien flüssigen und wenn irgend möglich an — wenn nicht anders, dann bei tiefer Temperatur — krystallisiertem Acetaldoxim zu gewinnen.

⁵⁾ Atti V. Congr. naz. Chim. pura. appl., S. 402 [1935].

⁶⁾ H. Gerschwinowitz u. E. B. Wilson, Journ. chem. Physics **6**, 197, 247 [1938].

⁷⁾ L. Kahovec, Ztschr. physikal. Chem. [B] **43**, 364 [1939].

⁸⁾ W. West u. R. Killingsworth, Journ. chem. Physics **6**, 1 [1938].

⁹⁾ L. Kahovec, K. W. F. Kohlrausch, A. W. Reitz u. J. Wagner, Ztschr. physik. Chem. [B] **39**, 431 [1938].

5) Ebenso erscheint es uns verfrüht, auf die Frage nach der Struktur der Moleküle Nr. 7 bis 10 in der Abbild. jetzt schon näher einzugehen. Daß diese Frage durch den experimentellen Befund aufgeworfen wird, halten wir mindestens in bezug auf Nr. 9 für sicher. Eine Konfiguration von der Art, wie sie in der Abbild. zur Charakterisierung der Substanz am Zeilenanfang angegeben ist, würde im Doppelbindungsgebiet Frequenzen erwarten lassen, die gegenüber dem Normalwert 1660 für $\omega(\text{C:N})$ ein wenig verschoben sein mögen, die aber doch unmöglich ohne sonstige Gefügeänderung bis 1506 und 1645 absinken können. Aber auch für die Moleküle Nr. 7 und 8 erscheint es uns etwas zweifelhaft, ob die Frequenzverschiebungen vom Normalwert $\omega(\text{C:O}) \sim 1710$ und $\omega(\text{C:N}) \sim 1660$ auf 1621 und 1660 ohne weiteres durch die Konjugation von C:O und C:N erklärbar sind. Und ähnlich verhält es sich vielleicht auch mit der Erklärung des abnorm tiefen Wertes 1617 in Salicylaldoxim, dem die von anderer Seite [G. B. Bonino u. R. Manzoni-Ansidei¹⁰⁾ bzw. Biquard⁴⁾] beobachteten Frequenzen in Benzaldoxim (1628 bzw. 1629) und Acetophenonoxim (1623 bzw. 1635) gegenüberstehen. — Jedoch ist das vorliegende Beobachtungsmaterial — wenigstens soweit man es als vergleichbar ansehen kann — noch zu dürftig und bedarf beträchtlicher Erweiterung und Vertiefung, bevor man an diese Probleme mit hinreichendem Vertrauen auf die Sicherheit der Beweisführung herantreten darf.

Wir haben der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeiten und für ein Forschungsstipendium an den einen von uns (L. K.) zu danken.

Anhang.

1) Acetaldoxim: Ein Schuchardtsches flüssiges (!) Präparat wurde 2-mal bei herrschendem Druck destilliert. Sdp.₇₆₀ 111.5—114°; Lit. 114—115°. Aufnahmen an der Flüssigkeit: In der Normalapparatur Pl. 3269, m. F., $t = 14$; Pl. 3270, m. F. (enger Spalt) $t = 32$; Pl. 3171, m. F. C., $t = 21$; Pl. 3172, o. F., $t = 11$; Ugd. m., Sp. st., $n = 41$. — Mit großer Dispersion A 125, m. F., $t = 53$; A 126, o. F., $t = 36$, Ugd. ms., Sp. mst., $n = 56$. In der Polarisationsapparatur P 623 und 624 (vergl. Tafel 2). Als abgeleitetes mittleres Raman-Spektrum ergab sich:

$\Delta\nu = 327$ (5ssb) (k, f, $\pm e$, c); 470 (5d) (k, g, f, e, c); 564 (7d) (k, i, f, $\pm e$, c); 688 (2b) (k, f, e); 887 (4b) (k, e); 912 (4sb) (k, e); 944 (1) (k, e); 1038 (1) (k, e); 1102 (1) (k, e); 1232 ($1/2$) (k, e); 1296 (4b) (k, e); 1316 (6sb) (k, i, e); 1373 (4b) (k, e); 1435 (6sb) (k, e); 1660 (8b) (g, f, e); 2850 (2) (k); 2924 (15b) (q, k, i, e); 2959 (4) (q, k, i, e); 2991 (4b) (p, o, k, e).

Zwei weitere Linien (523 (1) und 835 ($1/2$)), die den starken Paraldehyd-Frequenzen 525 (1) und 838 (5) entsprechen, wurden weggelassen; aus dem gleichen Grunde erscheint die Zugehörigkeit der Linien 1102 (1) und 2850 (2) — in Paraldehyd 1102 (4) und 2848 (7b) — zum Spektrum des Acetaldoxims etwas zweifelhaft.

Die Verunreinigung der käuflichen Substanz sowie der Umstand, daß sie bei Zimmertemperatur flüssig war, während der Schmelzpunkt zu 47° angegeben wird, ließ es wünschenswert erscheinen, Aufnahmen am festen Zustand durchzuführen. Zunächst wurde das Schuchardtsche Präparat im Kühlschrank zum Krystallisieren gebracht und die Krystalle durch Abpressen mit Filterpapier von der anhaftenden Mutterlauge befreit. Es ergab sich zwar nach Sintern der Schmp. 48°, jedoch ging die Substanz schon bei 25° und Belichten in den Festkörperapparaturen wieder in den flüssigen Zustand über. Da nach Angaben von O. Baudisch¹¹⁾ Acetaldoxim im Licht der Quarzquecksilberlampe

¹⁰⁾ Ztschr. physik. Chem. [B] **22**, 169 [1933].

¹¹⁾ B. **49**, 1161 [1916].

Tafel 2.

Acetaldoxim, Polarisationsmessungen.

Nr.	Δv i_{π} i_{σ}			Mittelwerte ρ I		Einzelmessur gen			
						P. 623, $t=48$		P. 624, $t=60$	
						ρ	I	ρ	I
1	328 (5 sb)	2 d	0 d	0.54	17	0.60	18	0.49	16
2	472 (5 d)	$\frac{1}{2}$ d	$\frac{1}{4}$ d	0.93	8	0.77	9	1.09	7
3	564 (7 d)	4 d	0 d	0.25	15	0.28	18	0.23	16
4	686 (2 b)	0	00	—	—	—	—	—	—
5	887 (4 b)	4 d	2 d	0.32	18	0.37	17	0.27	18
6	912 (4 b)	4 d	2 d						
7	1040 ($\frac{1}{2}$)	0	00						
8	1112 (1)	$\frac{1}{2}$	00	(0.34)	4	(0.50)	4	(0.18)	5
10	1292 (4 b)	6 d	$3\frac{1}{2}$ d	0.49	20	0.56	19	0.43	21
11	1316 (6 b)								
12	1373 (4 b)								
13	1434 (6 sb)	$\frac{3}{2}$ d	$\frac{3}{2}$ d	0.79	10	0.79	9	(0.56)	11
14	1660 (8 b)	6 d	$3\frac{1}{2}$ d	0.60	18	0.66	18*	0.53	18*
16	1660 (8 b)	$7\frac{1}{2}$	3 d	0.31	20	0.39	20	0.23	21
16	2925 (15 b)	7	0	0.16	40	0.14	40	0.18	39

eine teilweise Umwandlung in Acetamid und damit vermutlich eine Schmelzpunkts-erniedrigung erfahren soll, und da das Präparat zwar im Spektrum keine Anhaltspunkte für diese Umwandlung zeigte, jedoch typisch nach Acetamid roch, so wurde die Substanz nach H. Wieland¹²⁾ neu dargestellt. Aber auch so, also ohne vorhergehende Belichtung, gelang es nicht, ein Acetaldoxim zu erhalten, das trotz seines richtigen Schmelzpunktes ein längeres Stehenlassen im Dunkeln (schon gar nicht bei Belichtung) bei Temperaturen um $\sim 20^\circ$ vertrug, ohne zu zerfließen. — Die Versuche sollen fortgesetzt werden.

2) Dimethylketoxim (Acetonoxim) (Heyl). 2-malige Destillation bei vermindertem Druck (115 mm, $120-130^\circ$ Luftbadtemperatur). Schmp. (nach Sintern ab 54°) $58-59^\circ$, Lit. $59-60^\circ$. Für die Schmelzaufnahme wurde noch 2-mal im Vak. destilliert und in Stickstoff-Atmosphäre ins Raman-Rohr eingeschmolzen. Aufnahmen am Krystallpulver: F_1 543 (Hge-Erregung) $t = 50$, Ugd. s., Sp. ss; F_2 266a (Hg-Erregung) $t = 16$, F_2 267, $t = 46$; Ugd. s., Sp. s. — Aufnahme an der Schmelze: Pl. 3254, m. F., $t = 14$, Pl. 3255, m. F., enger Spalt, $t = 38$, Pl. 3256, m. F. C., $t = 24$, Ugd. mst., Sp. m., $n = 33$. Im folgenden ist unter I und II das hier am Krystall-Pulver und an der Schmelze, unter III das von Bernstein u. Martin¹⁾ an der Schmelze erhaltene Raman-Spektrum angegeben:

I	— ; — ; — ; — ; — ; — ; — ;
II	222 (3sb) (e); 248 (3sb) (e); 340 (3b) (e); 384 (3d) (e); 484 (3d) (e); 595 (5b) (k, f, e);
III	— ; — ; 335 (2) ; — ; 471 (1) ; 595 (5) ;
I	— ; 823 ($\frac{1}{2}$) (k, e) ; — ; — ; — ; 1066 (00) (e) ;
II	734 ($\frac{1}{2}$ b) (e); 813 (6b) (k, e, c); 922 (1sb) (k, e); 953 (1sb) (k, e); 1083 (2sb, dopp?) (k, e)
III	— ; 812 (5) ; — ; — ; 945 (2b) ; 1067 (1) ;
I	— ; — ; 1383 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1427 (1d) (k, e); 1668 ($\frac{1}{2}$) (e) ; 2719 (00) (k);
II	1246 ($\frac{1}{2}$) (e); 1275 ($\frac{1}{2}$); 1380 (4) (k, e); 1430 (5b) (k, e); 1666 (6) (f, e); 2739 (1sb) (k);
III	— ; — ; 1379 (1) ; 1440 (2) ; 1682 (3) ; — ;
I	2018 (8) (k, i); 2956 (1) (k); 2991 (1) (k).
II	2919 (8) (k, i, e); 2949 (3) (k); 2990 (2) (k, e).
III	2933 (3) ; — ;

Bernstein und Martin geben überdies 3402 (1sb) als OH-Frequenz an.

¹²⁾ B. 40, 1677, Fußn. 1 [1907].

3) Methyläthylketoxim (Heyl): 4-malige Vakuumdestillation: Sdp.₁₆ 59–60°; Sdp.₇₆₀ 151–152°; Lit. 152°. Aufnahmen an der Flüssigkeit: Pl. 3237, m. F., t = 14; Pl. 3238, o. F., t = 9; mit verengtem Spalt: Pl. 3239, m. F., t = 32; Pl. 3240, o. F., t = 20; ferner zwei voreinigen Jahren auf Pl. 722/723, m. F./o. F., hergestellte Aufnahmen, Ugd. inst., Sp. st.; n = 53. Mit großer Dispersion A. 97, m. F., t = 48, A. 98, o. F., t = 36, Ugd. s., Sp. st., m = 65. Polarisations-Aufnahmen auf P. 597, 598, vergl. Tafel 3. Das aus allem 8 Aufnahmen sinngemäß gemittelte Ergebnis ist unter I dem von Bonino und Manzoni-Ansidei¹⁰⁾ angegebenen Raman-Spektrum II gegenübergestellt.

I	238 (0) (e);	344 (6) ($\pm e$, c);	405 (5) (k, $\pm e$, c);	451 (1) (k, e, c);	486 (0) (k, e);
II	—	; 351 (3)	; 411 (3)	; 462 (3)	; —
I	527 (5) (k, e, c);	605 (6) (k, e, c);	771 (2) (k, e);	800 (1) (k, e);	802 (7) (k, e, c);
II	525 (3)	; 606 (5)	; —	; —	; 802 (5)
I	824 (0) (k, e);	935 (3) (k, e);	975 (2) (k, e);	1006 (5) (k, e);	1075 (4) (k, e);
II	—	; 928 (3)	; —	; 993 (4)	; 1082 (4)
I	1160 (0) (e?);	1238 (1) (k, e);	1267 (5) (k, e);	1323 (2) (k, e);	1372 (2) (k, e);
II	—	; —	; 1261 (3)	; —	; —
I	1432 (7 b) (k, e);	1456 (4) (k, e);	1663 (8 b) (g, f, e);	2882 (4) (q, k, e);	2895 (4) (k, e);
II	1426 (5)	; —	; 1663 (5)	; —	; —
I	2919 (8) (q, p, o, k, i, e);	2940 (6) (q, p, k, i, e);	2974 (6) (q, k, e).		
II	2913 (5)	; 2948 (3)	; —		

Tafel 3.

Methyläthylketoxim, Polarisationsmessungen.

Nr.	$\Delta\nu$	i_{π}	i_{σ}	Mittelwerte		Einzelmessungen			
				ρ	I	P. 598, t=60		P. 597, t=49	
				ρ	I	ρ	I	ρ	I
1	238 (0)	0	—	—	—	—	—	—	—
2	344 (6)	4 b	3 b	0.69	34	0.78	33	0.60	35
3	405 (5)	3 $\frac{1}{2}$	1 $\frac{1}{2}$	0.57	21	0.66	20	0.48	22
4	451 (1)	1 $\frac{1}{2}$	1 $\frac{1}{4}$	—	—	—	—	—	—
6	527 (5)	5	1 $\frac{1}{2}$	0.47	22	0.34	22	0.56	21
7	605 (6)	6 $\frac{1}{2}$	1	0.35	39	0.30	42	0.40	35
8	771 (2)	1 $\frac{1}{4}$	—	—	—	—	—	—	—
9	802 (7)	6	3 $\frac{1}{4}$	0.19	39	0.15	41	0.22	36
11	935 (3)	4 d	1 $\frac{1}{2}$ d	0.51	21	0.57	23	0.44	19
13	1006 (5)	6	1 $\frac{1}{2}$ d	0.48	35	0.38	35	0.44	35
14	1075 (4)	4 sb	3 $\frac{1}{4}$ sb	0.61	24	0.57	24*	0.64	24*
15	1095 (4)								
16	1238 (1)	0 d	—	—	—	—	—	—	—
17	1267 (5)	4	3 $\frac{1}{2}$	0.68	19	0.71	19	0.65	19
18	1323 (2)	2	1	0.66	16	0.58	16	0.74	16
19	1372 (2)	2	1	0.62	26	0.54	26	0.70	25
20	1432 (7 b)	8	7	0.67	67	0.67	69	0.67	64
21	1456 (4)	4	3						
22	1663 (8 b)	10	5 $\frac{1}{2}$	0.25	71	0.24	73	0.25	69
23	2882 (4)	2	—	p	—	—	—	—	—
24	2895 (4)		—	—	—	—	—	—	—
25	2919 (8)	8	0	p	—	—	—	—	—
26	2940 (6)		—	—	—	—	—	—	—
27	2974 (6)	3	3	dp	—	—	—	—	—

4) Isonitrosoacetophenon $C_6H_5.CO.CH:N.OH$ (Schuchardt): 3-mal aus verd. Alkohol mit Aktivkohle, 1-mal aus H_2O umkrystallisiert. Schmp. 127—129°; Lit. 126° bis 128°. Aufnahme am Krystallpulver: F_1 600, $t = 74$; Ugd. m., Sp. s., $n = 4$. Ergebnis unvollständig:

$\Delta\nu = 997$ (2); 1459 ($1/2$ d); 1594 (7); 1672 (3).

5) Isonitrosoacetone $H_3C.CO.CH:N.OH$ (Schuchardt): 2-mal im Vak. sublimiert (0.05 mm, 90—100° Luftbad), Schmp. 65—67°; Lit. 69°. Aufnahmen am Krystallpulver: F_1 597, $t = 48$; F_2 303, $t = 68$; Ugd. m., Sp. ms., $n = 16$.

$\Delta\nu = 787$ (0) (e); 922 ($1/2$) (e); 1019 (1) (k, e); 1084 ($1/2$) (e); 1158 ($1/2$) (e); 1239 (3) (k, e); 1446 (4) (k, e); 1487 ($1/2$) (e); 1621 (3) (k, e); 1659 (4) (e); 2856 ($1/2$) (k); 2925 (2) (k); 2999 ($1/2$) (k).

6) Diacetylmonoxim $CH_3.CO.C(:N.OH).CH_3$ (Heyl): 2-mal im Vak. sublimiert (1 mm, ~90° Luftbad), wobei vorhandenes Diacetyldioxim als Nachlauf abgetrennt wurde; 1-mal aus H_2O mit Aktivkohle umkrystallisiert. Schmp. 76°; Lit. 74°. Aufnahmen am Krystallpulver: F_1 536/537, $t = 50/56$; Ugd. m., Sp. m.; F_2 262/263, $t = 56/32$, Ugd. m., Sp. m.; $n = 23$. — Aufnahmen an einer Lösung in $CHCl_3$: Pl. 3273, m. F., $t = 14$; Pl. 3274/3275, mit engem Spalt, m. F./o. F., $t = 20/8$. — Im folgenden ist unter I das an der Lösung, unter II das am Krystallpulver erhaltene Raman-Spektrum angegeben:

I 339 ($1/2$) (e ?); 409 (1d) (e); 454 (1d) (e); 506 (2) (k, e); 611 (4) (k, e); verdeckt ;
II \longleftrightarrow verdeckt \longrightarrow ; 524 ($1/2$) (e) ; 616 (0) (e) ; 775 (1) (k, e);

I 931 ($1/2$) (c); 972 (1) (e); 1025 (5) (k, e) ; 1138 (1) (e); 1310 (6) (k, e) ; 1370 (4) (k, e);
II — ; — ; 1014 (5) (k, i, e); — ; 1315 (5) (k, i, e); 1370 (3) (k, e);

I 1430 (2) (k, e) ; 1629 (7) (k, e) ; 1679 (7) (e) ; 2931 (6) (k, i, e);
II 1436 (2b) (k, e); 1632 (5) (k, f, e); 1671 (7) (i, e); 2930 (8) (k, e) ; 3199 (0) (k);

I — .
II 3285 (0) (k).

7) Diacetyldioxim $CH_3.C(:N.OH).C(:N.OH).CH_3$ (Heyl): 2-mal aus absol. Alkohol mit Aktivkohle umkrystallisiert. Schmp. 242°; Lit. 234°, 245—246°. Aufnahmen am Krystallpulver: F_1 539/540, $t = 57/79$; Ugd. m., Sp. m.; F_2 265, $t = 41$, Ugd. m., Sp. st., $n = 34$.

$\Delta\nu = 484$ ($1/2$) (k, e); 583 (0) (e); 790 (1) (k, e); 982 (3) (k, e); 1030 (6) (k, i, g, e); 1338 (8) (k, g, f, e); 1385 (4) (k, i, e); 1435 (1) (k, e); 1506 (7) (k, e); 1645 (12) (k, i, g, f, e); 2930 (6) (k, i, e); 2970 (2) (k); 3017 (2) (k); 3202 (0) (k); 3292 ($1/2$) (k).

8) Salicylaldoxim (Heyl): 2-mal im Vak. destilliert (0.01 mm, 110—120° Luftbad), Schmp. 57—59.5°; Lit. 57°. Aufnahme am Krystallpulver: F_1 596, $t = 60$; F_2 294/295/296/302, $t = 59/82/83/82$; Ugd. m., Sp. st.; $n = 42$.

$\Delta\nu = 518$ ($1/2$) (e ?); 561 (5) (e); 607 ($1/2$) (e ?); 649 ($1/2$) (e ?); 790 (6) (k, e); 860 ($1/2$) (k, e); 902 (1) (e); 1040 (7) (k, g, f, e); 1158 (6) (k, e); 1198 (5) (e); 1212 (6) (k, e); 1236 (8) (k, e); 1312 (6) (k, e); 1444 (3) (k, e); 1476 (5) (k, e); 1492 (4) (k, e); 1521 (1) (k, e); 1576 (7) (k, e); 1617 (15) (k, i, f, e); 2633 (0) (k); 2791 (0) (k); 2859 ($1/2$) (k); 2977 (5) (k); 3054 (7) (k); 3068 (6) (k); 3375 ($1/4$) (k); 3413 ($1/4$) (k).