

111. Photochemische Reaktionen

53. Mitteilung [1]

Photochemische Addition von Alkylaromaten
an Aryl-Carbonylverbindungenvon D. Belluš¹⁾ und K. Schaffner

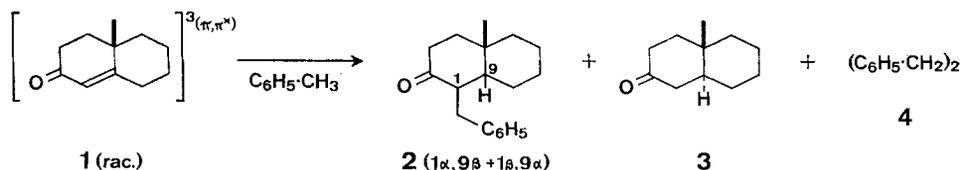
Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(26. III. 69)

Summary. In the preceding paper [1] a novel primary photochemical process of triplet excited α, β -conjugated cycloalkenones in toluene solution has been reported: the abstraction of a benzylic hydrogen from the solvent by the β -carbon (cf. **1** \rightarrow **2** + **3** + **4**). The reaction has been attributed to the π, π^* triplet.

Aromatic aldehydes and ketones (**5–11a**), the triplet state reactivity of which is known to be mostly π, π^* in nature, have now been examined under the same irradiation conditions. However, a reaction similar to that of cycloalkenones – expected to result in the addition of hydrogen to the *ortho* and *para* positions of the aryl moiety and the formation of benzylcyclohexa-1,3- and 1,4-diene derivatives – could not be found. Compounds **5–10** remained essentially unchanged. 4-Methoxyacetophenone (**11a**) reacted slowly to form the same type of products [*tert*-carbinol **12a**, pinacol **13a** and dibenzyl (**4**)] as the aromatic carbonyl compounds **11b–d**, benzophenone and cyclopropylphenylketone, which exhibit typical n, π^* triplet reactivity (hydrogen abstraction by the carbonyl oxygen).

In der vorangegangenen Arbeit [1]²⁾ hatten wir gefunden, dass das β -Kohlenstoffatom von konjugierten Cycloalkenonen zu einer photochemischen Wasserstoffabstraktion befähigt sein kann. In Toluol als Lösungsmittel und Wasserstoffdonator können so die Addition von Toluol und die Reduktion der Enon-Doppelbindung erfolgen, wie dies am Beispiel **1** \rightarrow **2** + **3** + **4** illustriert ist. Als Reaktivzustand wurde das angeregte Triplett von **1** identifiziert, welchem die π, π^* -Konfiguration zugeordnet wurde.



Die Entdeckung dieses als T_{π, π^*} -Reaktion interpretierten photochemischen Primärprozesses veranlasste, die Möglichkeit einer analogen Reaktion von aromatisch konjugierten Carbonylverbindungen zu überprüfen. Für einen Erfolgsfall – d. h. für die entsprechende Reaktion des aromatischen Kerns: H-Abstraktion aus Toluol und Benzylradikal-Addition unter Ausbildung von Cyclohexadien-Derivaten – wurden

¹⁾ Beurlaubt vom INSTITUT FÜR POLYMERE der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, Bratislava.

²⁾ Vgl. dazu auch insbesondere Fussnote 14 in [1].

Resultate der UV-Bestrahlung von 0,5 M Lösungen von 5-11a-c in Toluol^{a)}

Carbonylverbindung	Umsatz an Ausgangsmaterial [mMol]		Produkteausbeute [mMol]			Materialbilanz	Lit.-Angaben: Quantenausbeute der Photoreduktion in Benzol + sek. Alkohol
	Carbinol	Pinakon	Dibenzyl				
α -Naphthaldehyd (5)							5: 0 [2a]
β -Naphthaldehyd (6)							
3,4-Methylenedioxy-benzaldehyd (7)							
3,4-Methylenedioxy-acetophenon (8)							8: 0,002 [2c]
4-Hydroxy-acetophenon (9)							
3-Methoxy-acetophenon (10)							10: 0,006 [2c]
4-Methoxy-acetophenon (11a)							11a: 0,04 [2c]
4-Methyl-acetophenon (11b)							11b: 0,66 [2c] [2d]
Acetophenon (11c)							11c: 0,68 [2c] [2d]

a) Mit Licht des Emissionsbereichs $> 3400 \text{ \AA}$ eines Hg-Hochdruckbrenners.

b) Bestimmt als Summe der Dehydratisierungsprodukte [1-(14) und 3-Phenyl-2-(4-methoxyphenyl)-propen-(1) (15)].

c) Bestimmt in der Form des «Pinakolin-Umlagerungs»-Produktes 3,3-Di-(4-methoxyphenyl)-butanon-(2) (16).

Triplet (Benzophenon: [3] [4]; 4,4'-Dialkylbenzophenone: [3]) auch R'-Anlagerungen an die *ortho*- und *para*-Stellungen bei tiefer Reaktionstemperatur spektroskopisch nachgewiesen worden sind. Mit den hier beschriebenen Versuchen an Arylketonen mit tiefstliegenden π, π^* -Triplettniveaus (siehe Tabelle) gelang es hingegen vorerhand nicht, eine H-Abstraktion durch die *ortho*- und *para*-Stellungen des aromatischen Kerns unter den bei α, β -ungesättigten Ketonen angewandten Versuchsbedingungen (vgl. **1** \rightarrow **2** + **3** + **4**) zu erzwingen.

Die Ausführung dieser Arbeit wurde durch die Unterstützung seitens des SCHWEIZ. NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Projekte Nr. 4700) und der J. R. GEIGY AG, Basel, ermöglicht. D. B. dankt ausserdem der SYNTEX S.A., Mexiko, für ein Stipendium.

Experimenteller Teil

1- (**5**) und 2-Naphthaldehyd (**6**), 3,4-Methylenedioxybenzaldehyd (**7**), 4-Hydroxy- (**9**), 3-Methoxy- (**10**), 4-Methoxy- (**11a**) und 4-Methyl-acetophenon (**11b**), Acetophenon (**11c**), Benzaldehyd (**11d**), Dibenzyl (**4**), Toluol, 4-t-Butyltoluol und Äthylbenzol waren Handelsprodukte der FLUKA AG, die mit Ausnahme der «puriss.»-Qualitäten in herkömmlicher Weise gereinigt wurden. 3,4-Methylenedioxy-acetophenon (**8**) wurde nach bekannter Vorschrift [5] aus **7** via Methyl-3,4-methylenedioxyphenyl-carbinol hergestellt.

Die Smp. sind nicht korrigiert und wurden in offenen Kapillaren im Ölbad bestimmt.

IR.-Spektren: ν_{max} in cm^{-1} .

UV.-Spektren: λ_{max} in nm, ϵ -Werte in Klammern angefügt.

NMR.-Spektren: 60 oder 100 MHz. Die Lage der Signale ist in δ -Werten angegeben, bezogen auf internes $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ($\delta = 0$). Abkürzungen: *s* (Singlett), *d* (Dublett), *q* (Quartett), *m* (Multipllett), *J* (Kopplungskonstante in Hz). Die durch Integration ermittelte Protonenzahl für die einzelnen Signale stimmt mit den jeweils angefügten Zuordnungen überein.

UV.-Bestrahlungen. – Lichtquellen: Brenner A = Hg-Hochdruckbrenner Q 81, QUARZ-LAMPEN GMBH., Hanau (80 W), Brenner B = Hg-Hochdruckbrenner MEDA AG, Basel (125 W). Filterlösungen: Filter I = 1-cm-Schicht von Aceton (durchlässig für Wellenlängen $> 3270 \text{ \AA}$); Filter II = 1-cm-Schicht einer wässrigen Lösung von 650 g NaBr + 8 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ /Liter (durchlässig für Wellenlängen $> 3400 \text{ \AA}$); beide Filterlösungen in Pyrexgläsern. Die Bestrahlungen wurden unter N_2 -Atmosphäre bei 30° ausgeführt.

Analytische Bestrahlungen von **5–11a, b, c** (Resultate siehe Tabelle). Je 5 ml von 0,5 M Lösungen der Verbindungen **5–11a, b, c** in Toluol wurden 22 Std. in einer «merry-go-round»-Anordnung [6] mit Brenner A und Filter II bestrahlt. Die Analyse der Bestahlungsgemische erfolgte durch gaschromatographische Messungen (GC.). Zur quantitativen GC.-Auswertung der Produkte **4, 12a–c** und **13a–c** wurde mit authentischen Substanzproben (**12a–c** und **13a–c** erhalten aus präparativen Bestrahlungsansätzen von **11a–c**, siehe unten) kalibriert. Es wurde dabei eine $5' \times 1/4''$ GC.-Kolonnen verwendet: stationäre Phase 20% SE-30 auf Chromosorb W, 60–80 mesh; Trägergas Helium, 3 atü; Hitzdrahtdetektor; Kolonnentemp. 245° für **11a, 12a** und **13a**, 220° für **11b, c, 12b, c** und **13b, c**.

Präparative Bestrahlungen – 4-Methoxy-acetophenon (**11a**) in Toluol. Ansatz: 5 g **11a** in 50 ml Toluol, Brenner A, Filter II, 240stdg. Bestrahlungsdauer. Mittels GC. (Bedingungen siehe oben) wurden die folgenden Produkte quantitativ bestimmt und isoliert:

- 1) 3,9 g **11a** (d. h. photochem. Umsatz = 22%; relat. Retentionszeit = 1).
- 2) 94 mg Dibenzyl (**4**) (relat. Ret. = 1,5), ident. mittels IR., Misch-Smp.
- 3) 331 mg 3-Phenyl-2-(4-methoxyphenyl)-propen-(1) (**15**) (relat. Ret. 4,3), flüssig. UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 257 (11900). IR. (CCl_4): u. a. 840, 896. NMR. (CCl_4): 3,77/s, $-\text{OCH}_3 + -\text{CH}_2-$; 4,91 + 5,38/2d/J = 1,5, $=\text{CH}_2$; ca. 6,65–7,45/m, 9 arom. H; (C_6D_6): 3,26/s, $-\text{OCH}_3$; 3,70/s, $-\text{CH}_2-$; 4,94 + 5,42/2d/J = 1,5, $=\text{CH}_2$. MS.: u. a. $m/e = 224$ (M^+ , $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}$), 133 ($M^+ - \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 91 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$, Basis-Pik).
- 4) 460 mg 1-Phenyl-2-(4-methoxyphenyl)-propen-(1) (**14**) (relat. Ret. 6,7), Smp. 101–102° (krist. aus CH_3OH) (Lit.-Angabe: Smp. $100,5^\circ$ [7]). UV. (CH_3CN): 287 (23600). IR. (CHCl_3):

u.a. 830, 920. NMR. (CDCl_3): 2,22/d/J = 1, $-\text{CH}_3$; 3,80/s, $-\text{OCH}_3$; 6,76/breites s, $=\text{CH}-$; ca. 6,8–7,5/m, 9 arom. H. MS.: u.a. m/e = 224 (M^+ , $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}$, Basis-Pik), 209 ($M^+ - \text{CH}_3$), 194 ($M^+ - \text{CH}_2\text{O}$).

5) 201 mg 3,3-Di-(4-methoxyphenyl)-butanon-(2) (**16**) (relat. Ret. 16,7), Smp. 69–71° (Lit.-Angabe: Smp. 69–70° [8]). IR. (CCl_4): u.a. 1712. NMR. (CCl_4): 1,67/s, $-\text{CH}_3$; 1,94/s, $-\text{COCH}_3$; 3,75/s, 2- OCH_3 ; ca. 6,7–7,1/m, 8 arom. H.

14 und **15** entstehen offenbar durch pyrolytische H_2O -Abspaltung im GC.-Einspritzblock (Temp. 265°) aus dem Photoprodukt **12a** [1-Phenyl-2-(4-methoxyphenyl)-propanol-(1)], und **16** durch Pinakolin-Umlagerung des Photoproduktes **13a** [2,3-Di-(4-methoxyphenyl)-butandiol-(2,3)]. Durch Säurebehandlung (Spur HCl in CH_3OH , Zimmertemp.) ist **15** quantitativ in **14** überföhrbar.

4-Methylacetophenon (**11b**) in Äthylbenzol. Ansatz: 10 g **11b** in 240 ml Äthylbenzol, Brenner B, Filter I, 176stdg. Bestrahlungsdauer. Praktisch 100-proz. Umsatz an **11b**. Die Lösung wurde im Rotationsverdampfer eingedampft und an einer Kieselgelsäule (MERCK, Korngrösse 0,05–0,2 mm) mit Benzol-Äthylacetat (9:1) chromatographiert:

1) 2,7 g eines Gemisches von meso- und rac.-2,3-Diphenylbutan (**17**) (Mengenverhältnis 1:1 nach GC.). Das Gemisch wurde mittels GC. (SE-30, 215°) aufgetrennt: Meso-**17**, Smp. 126–127° (Lit.-Angabe: 124,5–125,5° [9]). IR. (CCl_4): u.a. 1030, 1369, 1380. NMR. (CDCl_3): 1,02/d/J = 6, $-\text{CH}_3$; 2,80/m, $>\text{CH}-\text{CH}<$; ca. 7,1–7,5/m, 10 arom. H. – Rac.-**17**, Smp. 8–10° (Lit.-Angabe: 8° [9]). (CCl_4): u.a. 959, 994, 1005, 1031, 1053, 1080, 1372. NMR. (CDCl_3): 1,28/d/J = 6, $-\text{CH}_3$; 2,94/m, $>\text{CH}-\text{CH}<$; ca. 6,9–7,3/m, 10 arom. H.

2) 6,27 g eines Gemisches von threo- und erythro-2-(4-Methylphenyl)-3-phenyl-butanol-(2) (**18**) (Mengenverhältnis 1:1 nach GC.). Die ersten und die letzten Fraktionen dieses Eluates enthielten je eine reine Komponente dieses Gemisches: a) 0,65 g, flüssig, Sdp. 140–145°/0,2 Torr. NMR. (CDCl_3): 1,10/d/J = 7, CH_3 -4; 1,34/s, CH_3 -1; 2,35/s, CH_3 -4'; 3,10/q/J = 7, CH-3; ca. 7,1–7,4, 9 arom. H. – b) 0,52 g, Smp. 69–70° (krist. aus Hexan). NMR. (CDCl_3): 1,24/d/J = 7, CH_3 -4; 1,53/s, CH_3 -1; 2,32/s, CH_3 -4'; 3,15/q/J = 7, CH-3; ca. 7,0–7,3/m, 9 arom. H. Die MS. von a) und b) waren praktisch deckungsgleich: u.a. m/e = 222 (M^+ [$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}$]- H_2O), 135 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_3$, Basis-Pik). Die Konfigurationen von a) und b) wurden nicht zugeordnet.

3) 4,4 g eines Gemisches von meso- und rac.-2,3-Di-(4-methylphenyl)-butandiol-(2,3) (**19**) (Mengenverhältnis 1:1 nach NMR.). Nach fünfmaliger Krist. aus Hexan wurden Prismen von meso-**19** isoliert, Smp. 134,5–135° (Lit.-Angaben 134,5–135° [10]). NMR. (CDCl_3): 1,53/s, CH_3 -1 und CH_3 -4; 2,32/s, 2 CH_3 -4'; ca. 6,9–7,3/m, 8 arom. H. Nach Abzug dieser NMR.-Signale vom Spektrum des Gemisches liessen sich für rac.-**19** folgende NMR.-Daten ermitteln: 1,48/s, CH_3 -1 und CH_3 -4; 2,32/s, 2 CH_3 -4'; ca. 6,9–7,3/m, 8 arom. H.

Acetophenon (**11c**) in 4-t-Butyltoluol. Ansatz: 0,93 g **11c** in 6 ml 4-t-Butyltoluol, Brenner A, Filter II, 68stdg. Bestrahlungsdauer. In der bestrahlten Lösung wurde UV.-spektroskopisch ein Umsatz von 19,5% **11c** ermittelt. Mittels GC. (20% SE-30, 240°) wurden die folgenden Produkte quantitativ bestimmt und isoliert:

1) 129 mg eines Gemisches von meso- und rac.-2,3-Diphenylbutandiol-(2,3) (**13c**) (Mengenverhältnis 1:1 nach NMR.) (relat. Ret. = 1). IR. (CCl_4): stimmt mit den für meso- und rac.-**13c** beschriebenen Banden [11] überein. NMR. (CDCl_3): u.a. 1,52/s, CH_3 -1 und CH_3 -4 (rac.); 1,60/s, CH_3 -1 und CH_3 -4 (meso); 7,28/s, 10 arom. H (meso und rac.)³). MS.: m/e = u.a. 121 (M^+ [$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$]/2, Basis-Pik).

2) 185 mg 1-(4-t-Butylphenyl)-2-phenyl-propanol-(2) (**20**) (relat. Ret. = 1,34), flüssig. IR. (CCl_4): u.a. 3560, 3590. NMR. (CDCl_3): 1,30/s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$; 1,55/s, $-\text{CH}_3$; 3,03 + 3,13/2d/J = 14, $-\text{CH}_2-$; ca. 6,0–7,5/m, 9 arom. H. MS.: m/e = u.a. 148 (M^+ [$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}$]- $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$), 121 ($M^+ - \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ -t-Bu, Basis-Pik).

3) 85 mg 4,4'-Di-t-butylidibenzyl (**21**) (relat. Ret. = 2,04), Smp. 151,5–152° (Lit.-Angabe: 150–151° [14]). MS.: m/e = u.a. 294 (M^+ [$\text{C}_{22}\text{H}_{30}$]), 147 ($M^+/2$, Basis-Pik).

Benzaldehyd (**11d**) in Toluol. Ansatz: 10 ml frisch dest. **11d** in 240 ml Toluol, Brenner B, Filter I, 100stdg. Bestrahlungsdauer. Umsatz an **11d**: 100%. Die Lösung wurde im Rotations-

³) Die NMR.-Signale wurden den meso- und rac.-Formen von **13c** und **23** anhand eines direkten Vergleichs mit den Daten der reinen Komponenten zugeordnet. Für die Überlassung von Substanzproben der vier Verbindungen danken wir Prof. J. H. STOCKER, Louisiana State University, New Orleans, bestens (vgl. dazu [12]). Für entsprechende NMR.-Daten von **13c** siehe auch [13].

verdampfer eingengt und an einer Kieselgelsäule (MERCK, Korngrösse 0,05–0,2 mm) mit Benzol-Äthylacetat-(9:1) chromatographiert⁴⁾:

- 1) 1,98 g **4**.
- 2) 4,96 g **1,2-Diphenyl-äthanol (22)**, Smp. 66° (krist. aus Hexan) (Lit.-Angabe: 67° [17]). IR. (CCl₄): u. a. 3450, 3600. NMR. (CDCl₃): ca. 3,05/ed mit Aufspaltung des Signalschenkels bei grösserer Feldstärke/f_{1,2(R)} bzw. 2(s) = 6,5 und 7,5, -CH₂-; 4,93/g/f = 6,5 und 7,5, -CH<; ca. 7,2–7,5/m, 10 arom. H. MS.: m/e = u. a. 198 (M⁺ [C₁₄H₁₄O]), 107 (M⁺ -C₆H₅CH₂, Basis-Pik), 92 (M⁺ -C₆H₅CHO), 91 (C₆H₅CH₂⁺). **3,5-Dinitrobenzoat von 22**: Smp. 185–186° (Lit.-Angabe: 184–185° [17]).
- 3) 6,44 g eines Gemisches von meso- und rac.-1,2-Diphenyläthandiol-(1,2) (**23**) (Mengenverhältnis 1:1 nach NMR.). NMR. (CDCl₃): 4,67/s, >CH- (rac.); 4,83/s, >CH- (meso); 7,20/breites s, 10 arom. H (rac.); 7,29/breites s, 10 arom. H (meso)³⁾. MS.: u. a. m/e = 214 (M⁺ [C₁₄H₁₄O₂]), 197 (M⁺ -OH), 108 (M⁺ -C₆H₅CHO, Basis-Pik), 107 (M⁺/2).

Die Aufnahme der NMR.-Spektren erfolgte in unserer Instrumentalabteilung (Leitung: Prof. Dr. W. SIMON). Herrn PD Dr. J. SEIBL verdanken wir die massenspektrometrischen Analysen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 52. Mitt.: D. BELLUŠ, D. R. KEARNS & K. SCHAFFNER, *Helv. 52*, 971 (1969).
- [2] a) G. S. HAMMOND & P. A. LEERMAKERS, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 207 (1962); – b) D. R. KEARNS & W. A. CASE, *ibid.* **88**, 5087 (1966); – c) N. C. YANG, D. S. MCCLURE, S. L. MUROV, J. J. HOUSER & R. DUSENBERY, *ibid.* **89**, 5466 (1967); – d) N. C. YANG & R. L. DUSENBERY, *ibid.* **90**, 5899 (1968).
- [3] H. L. J. BÄCKSTRÖM & R. J. V. NIKLASSON, *Acta chem. scand.* **20**, 2617 (1966); **22**, 2589 (1968); N. FILIPESCU & F. L. MINN, *J. chem. Soc. [B]* **1969**, 84.
- [4] G. O. SCHENCK, M. CZIESLA, K. EPPINGER, G. MATTHIAS & M. PAPE, *Tetrahedron Letters* **1967**, 193; H. MAUSER, B. NICKEL, U. SPROESSER & V. BIHL, *Z. Naturforsch.* **22b**, 903 (1967); N. FILIPESCU & F. L. MINN, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 1544 (1968).
- [5] T. RICHARDSON, R. ROBINSON & E. SEIJO, *J. chem. Soc.* **1937**, 835.
- [6] G. S. HAMMOND, J. SALTIEL, A. A. LAMOLA, N. J. TURRO, J. S. BRADSHAW, D. O. COWAN, R. C. COUNSELL, V. VOGT & C. DALTON, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 3197 (1964).
- [7] Y. OGATA & I. TABUSHI, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 3440 (1961).
- [8] K. SISIDO & H. NOZAKI, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 776 (1948).
- [9] W. R. BRASEN & C. R. HAUSER, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 395 (1957).
- [10] H. J. BACKER, W. STEVENS & J. R. VAN DER BIJ, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **59**, 1141 (1940).
- [11] W. A. MOSHER & N. D. HEINDEL, *J. organ. Chemistry* **28**, 2154 (1963).
- [12] J. H. STOCKER & D. H. KERN, *J. organ. Chemistry* **31**, 3755 (1966); **33**, 291 (1968); J. H. STOCKER, D. H. KERN & R. M. JENEVEIN, *ibid.* **33**, 412 (1968).
- [13] T. MATSUURA & Y. KITaura, *Bull. chem. Soc. Japan* **41**, 2483 (1968).
- [14] R. L. HUANG & O.-K. YEO, *J. chem. Soc.* **1959**, 3190.
- [15] W. H. URRY & D. J. TRECKER, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 118 (1962).
- [16] G. CIAMICIAN & P. SILBER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **42**, 1386 (1909); H. L. J. BÄCKSTRÖM, *Z. phys. Chem. [B]* **25**, 99 (1934).
- [17] G. A. SWAN & D. WRIGHT, *J. chem. Soc.* **1958**, 4673.

⁴⁾ Bei der Bestrahlung einer fünfmal konzentrierteren Lösung von **11d** in Toluol entstanden nebst **4**, **22** und **23** noch weitere Produkte, von denen die Hauptkomponente isoliert und als *Benzoin* identifiziert wurde. Es ist anzunehmen, dass triplettangeregter Aldehyd **11d** u. a. aldehydischen Wasserstoff von nicht angeregten Molekeln **11d** abstrahiert und dass sich die resultierenden α -Hydroxybenzyl- und Benzoyl-Radikale zu Benzoin rekombinieren (für analoge Photoreaktionen von Propanal und *n*-Butanal siehe [15]). Eine Bestätigung dieser Annahme ergab sich aus dem Resultat der Photolyse von reinem **11d** mit Licht > 3400 Å. Bei 30-proz. Umsatz von **11d** konnten mittels präparativer Dünnschichtchromatographie 4% *Benzoin*, 3,3% *Benzil* und 5,8% **23**, d. h. die drei möglichen Rekombinationsprodukte der postulierten Radikale, isoliert werden. Die Bildung von Benzil und **23** bei der Bestrahlung von **11d** wurde auch schon früher [16] beobachtet.