

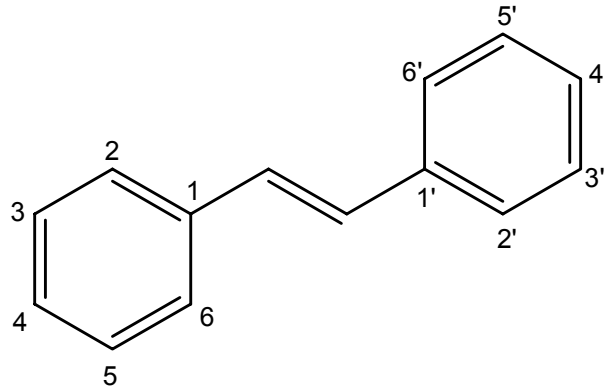
# Synthese von Stilbenen

# Übersicht

- Allgemein
- Verwendung <sup>[1]</sup>
- Isomerie
- Synthesemöglichkeiten
- Literatur

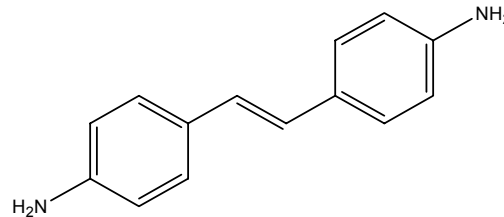
# Allgemein

- Stilbe, griechisch: Glanz, das Leuchten
- Grundgerüst: 1,2-Diphenylethen



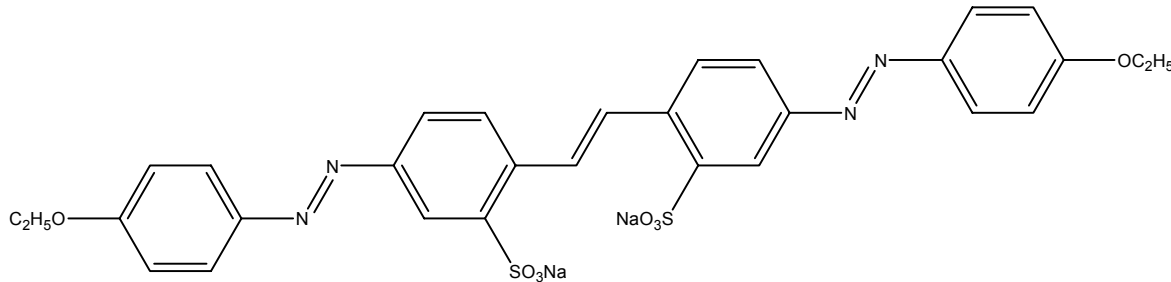
# Verwendung

- Stilbenfarbstoffe: leiten sich vom 4,4'-Diaminostilben ab  
werden zu den Bisazofarbstoffen gerechnet



Bsp: Chrysophenin G (gelb)

Substantivfarbstoff für Wolle, Seide und Baumwolle

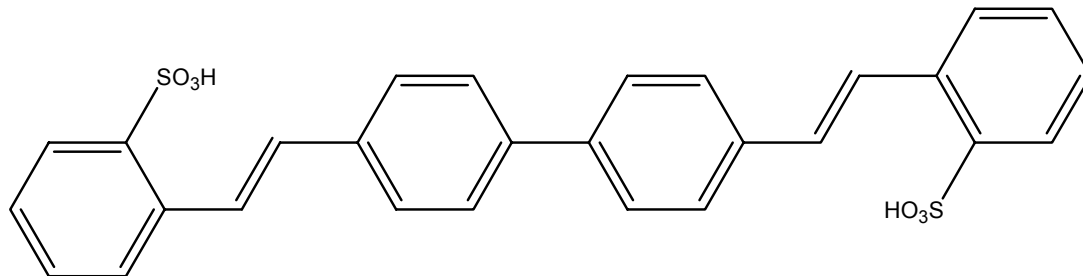


- optische Aufheller (Weißtöner)

transformieren UV-Licht in den sichtbaren Spektralbereich; dabei tritt eine bläuliche Fluoreszenz auf, die als Komplementärfarbe für gelb wirkt

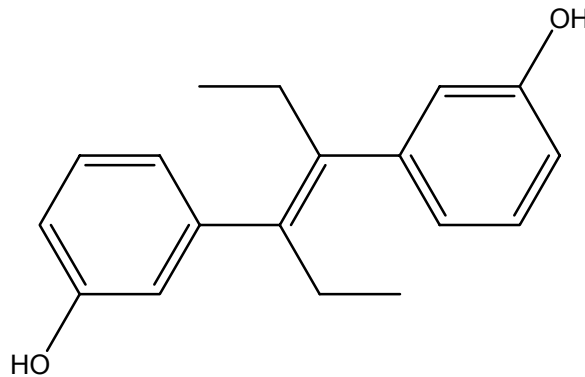
→ Aufhellung von Wäsche, die einen graugelblichen Stich besitzt

Bsp: 4,4'-Di(2-sulfostyryl)-biphenyl (Tinopal CBS, Ciba-Geigy)



- Synthetische Östrogene

Bsp: (*E*)- $\alpha,\beta$ -Diethyl-4,4'-stilbendiol (Diethylstilböstrol)



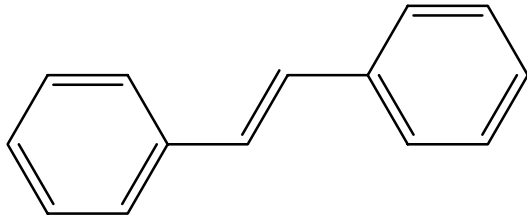
natürliches Vorkommen:

sekundäre Inhaltsstoffe in zahlreichen Pflanzenfamilien

Hydroxystilbene → fungizide Wirkung

# Isomerie

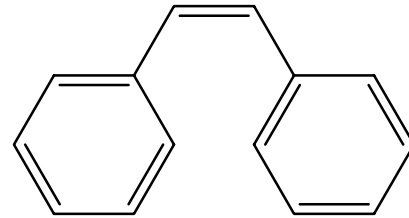
Stilbene kommen als geometrische Isomere vor.



Stilben; (*E*)-Form

farblose Kristalle

Smt: 124°C



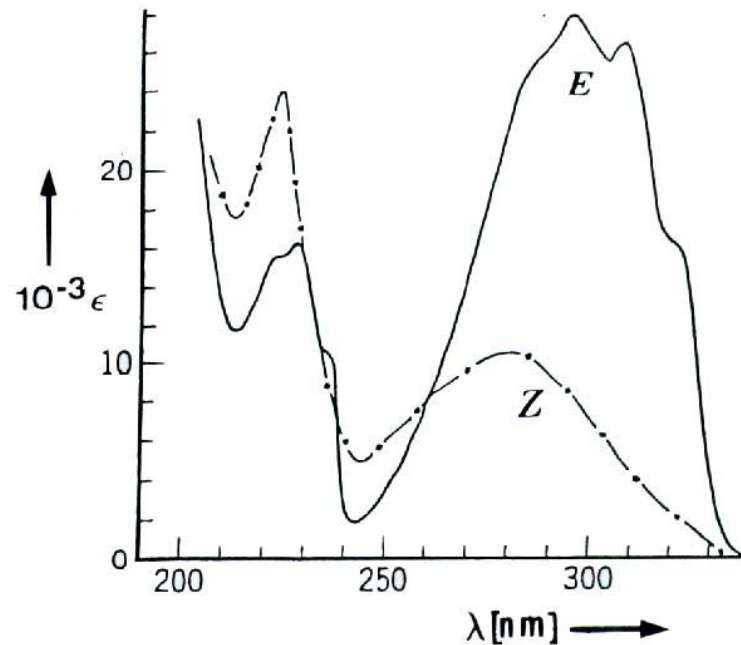
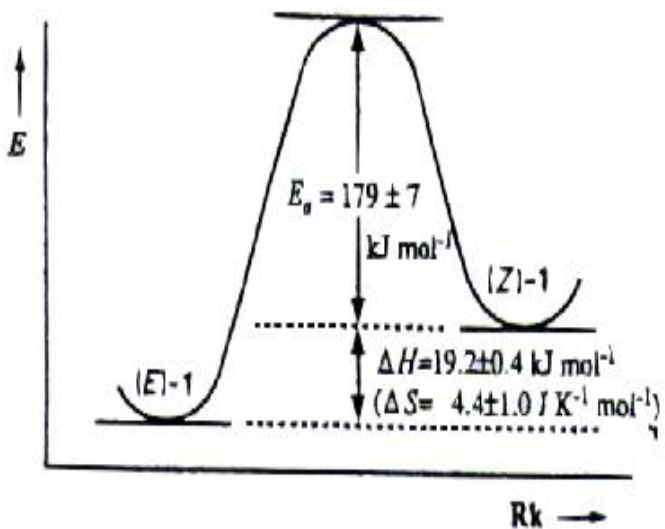
Isostilben; (*Z*)-Form

Öl von blütenähnlichem Geruch

Smt: 6°C

→ (*E*)-Form thermodynamisch günstiger

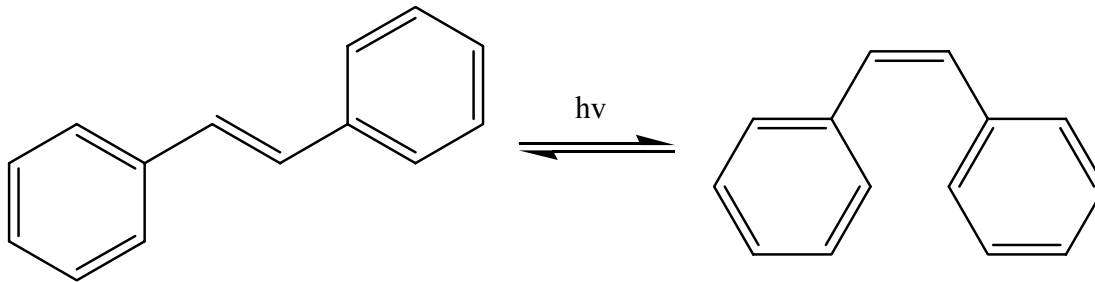
# Energieprofil der thermischen Äquilibrierung von (Z)- und (E)-Stilben



UV-Spektren von (Z)- und (E)-Stilben in Hexan bei RT

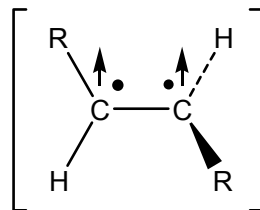


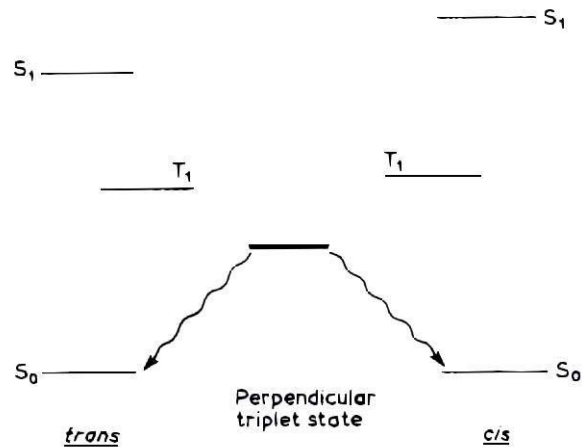
## Photochemische Reaktion <sup>[3]</sup>



Die *cis*  $\rightarrow$  *trans* und die *trans*  $\rightarrow$  *cis*-Isomerisation geschieht über einen gemeinsamen ( $\pi, \pi^*$ )-Tripletzustand.

Die Anordnung der Moleküle in diesem Zustand wird annähernd durch folgende Abbildung beschrieben.





Bei der Rückkehr in den Grundzustand entsteht mit gleicher Wahrscheinlichkeit das *cis*- und das *trans*-Stilben.

Wenn man die eingestrahlte Wellenlänge so wählen kann, dass nur die *trans*-Verbindung, nicht aber das *cis*-Isomer absorbiert, so kann man das *trans*-Stilben vollständig in das *cis*-Stilben umwandeln. Ansonsten wird ein photochemisch stationärer Zustand eingestellt.

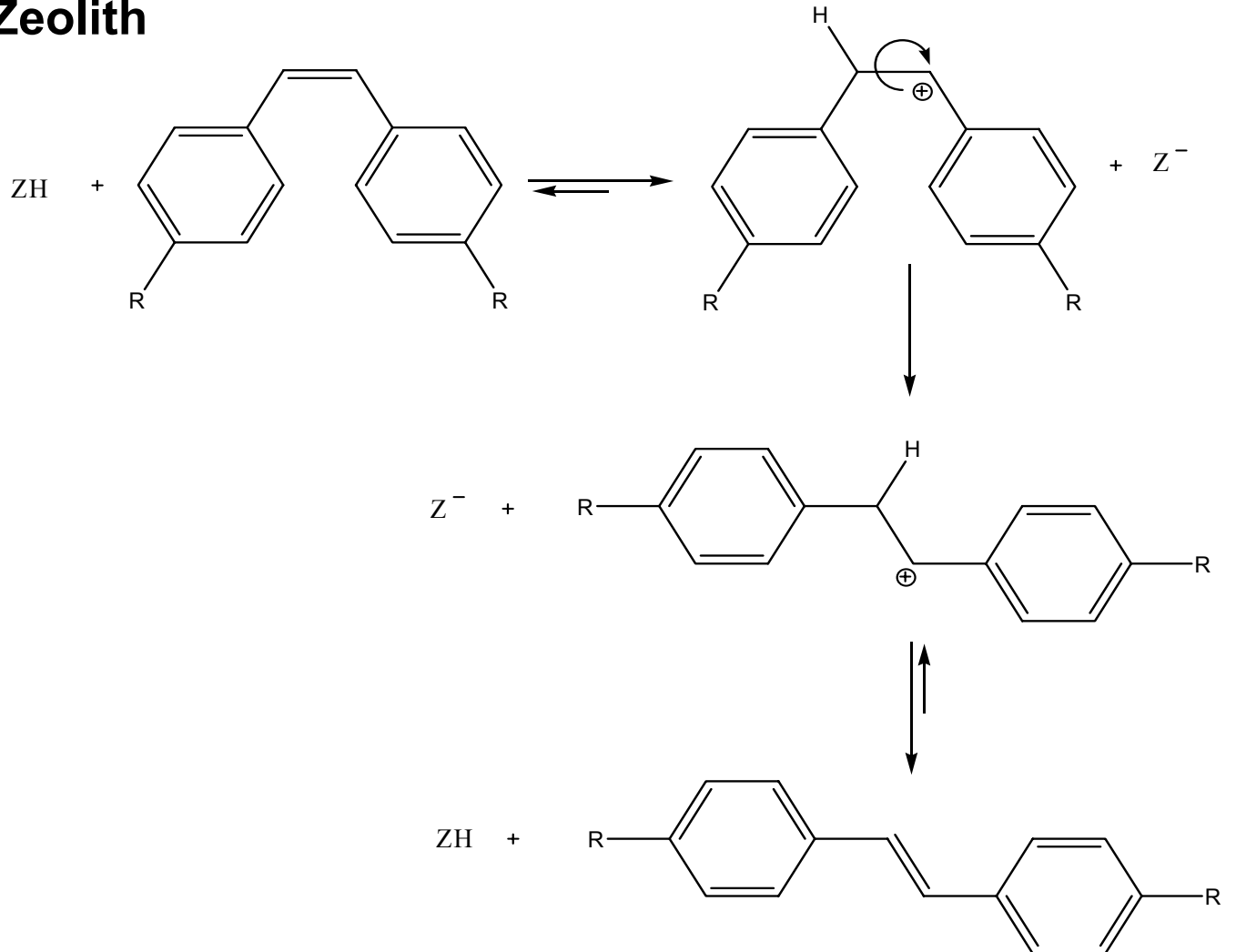
# cis / trans-Isomerisation von Stilbenen

- Katalyse mit Tellur <sup>[4]</sup>

ohne Tellur	> 97% <i>trans</i>
mit Tellur	cis / trans = 20:80
mit Tellurtetrachlorid	quantitativ <i>trans</i>
  
- Photokatalysierte Reaktion an CdS <sup>[6]</sup>

*cis*-Stilben → *trans*-Stilben (fast quantitativ)
  
- Reaktion mit Zeolith (bei 750°C) <sup>[5]</sup>

# Reaktion mit Zeolith

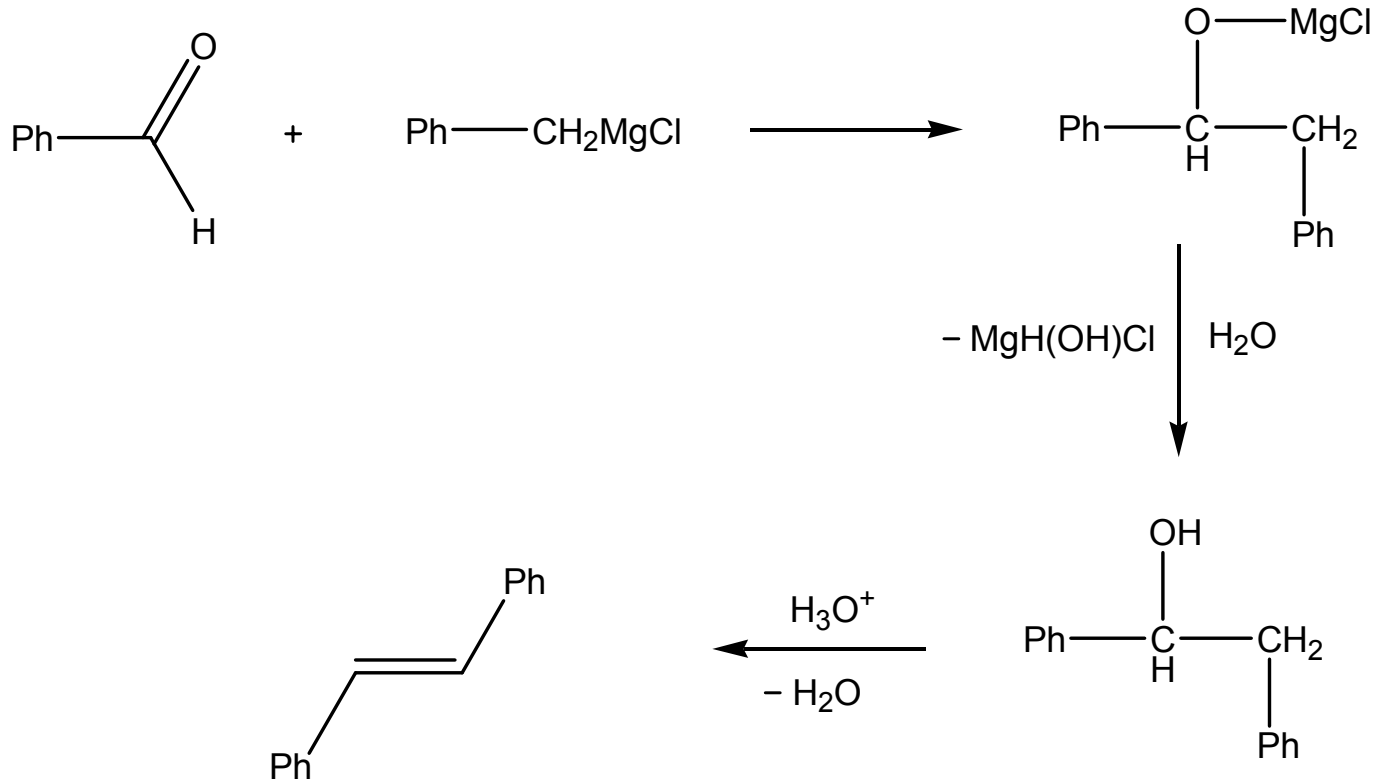


# Synthesemöglichkeiten

Es gibt viele Möglichkeiten Stilbene herzustellen, z.B. durch:

- Grignard-Reaktion; Eliminierung
- Wittig-Reaktion
- Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion
- Aldolkondensation; Decarboxylierung
- Mc-Murry-Reaktion
- Heck-Reaktion
- usw.

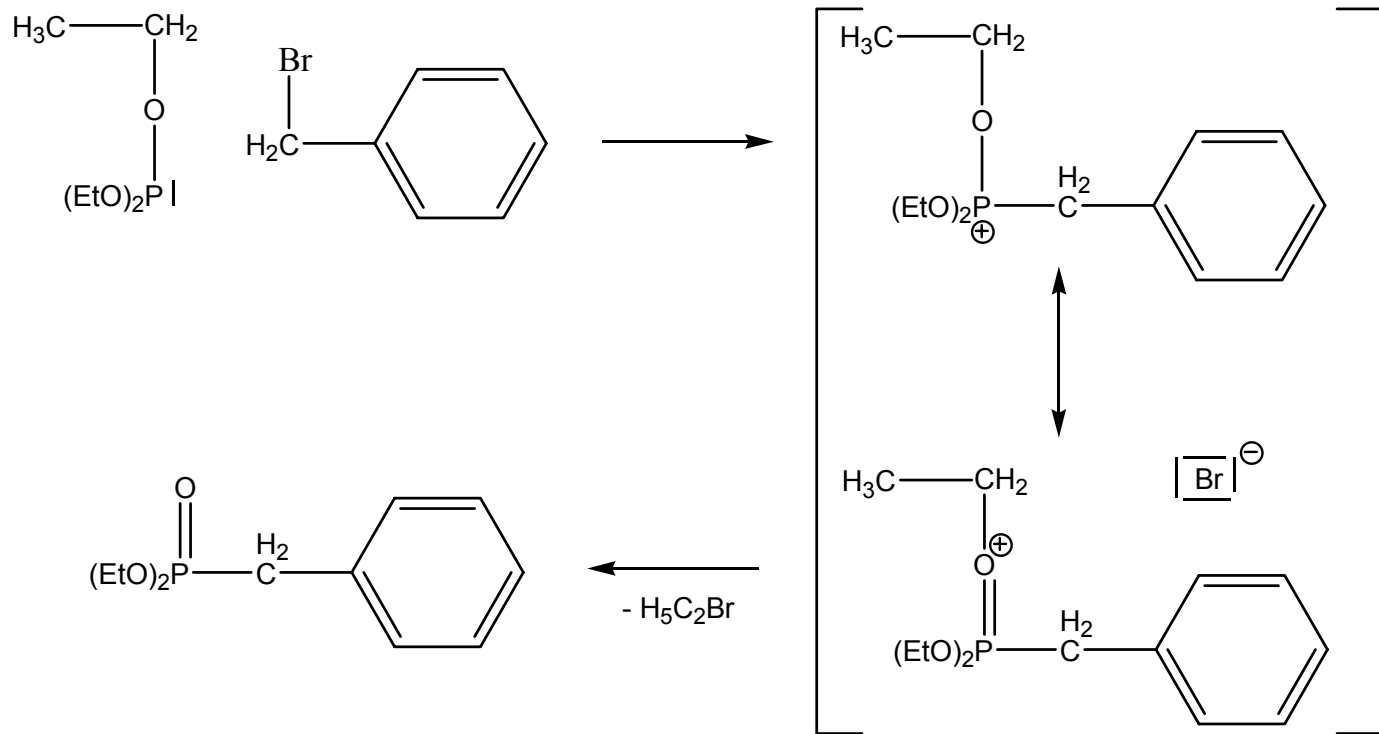
# Grignard-Reaktion

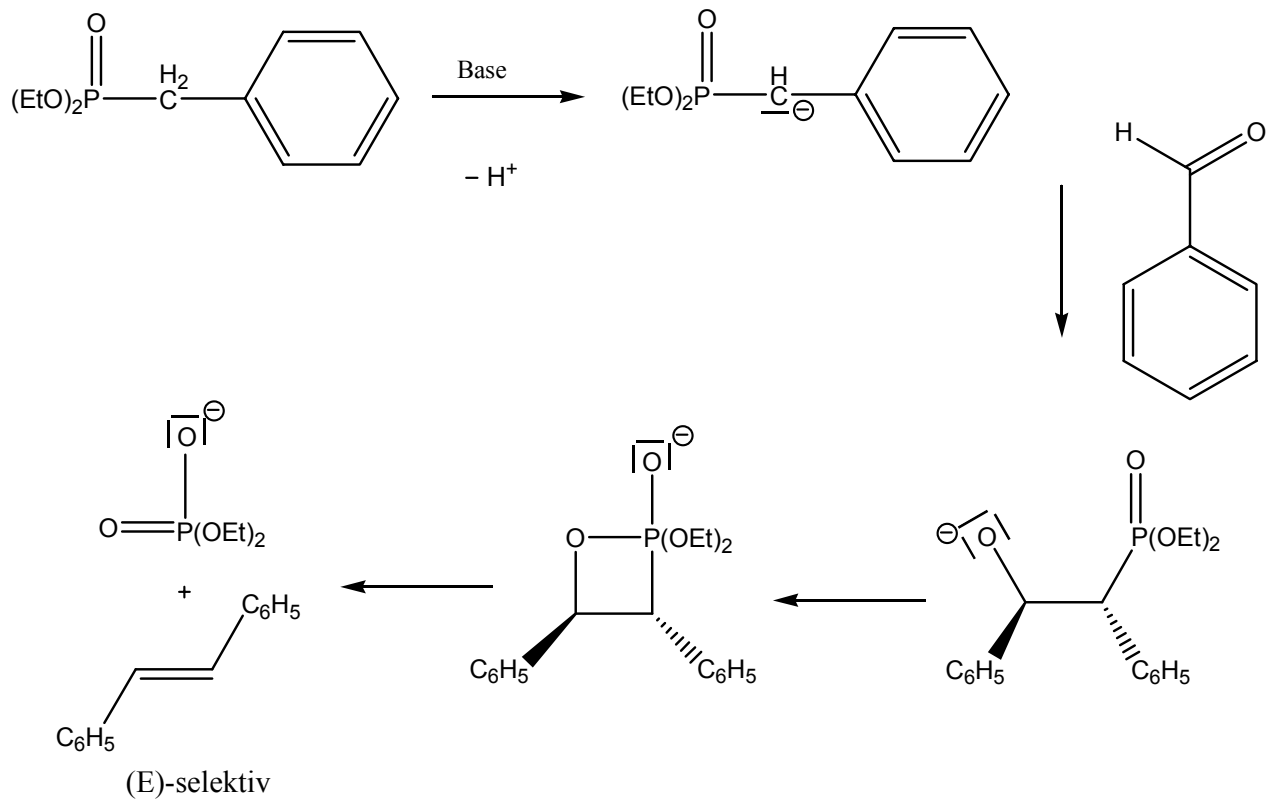


→ Herstellung von symmetrischen und unsymmetrischen Stilbenen

# Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion

Wichtigste Synthesemöglichkeit für Horner-Wadsworth-Emmons-Reagenzien  
→ Arbusow-Reaktion

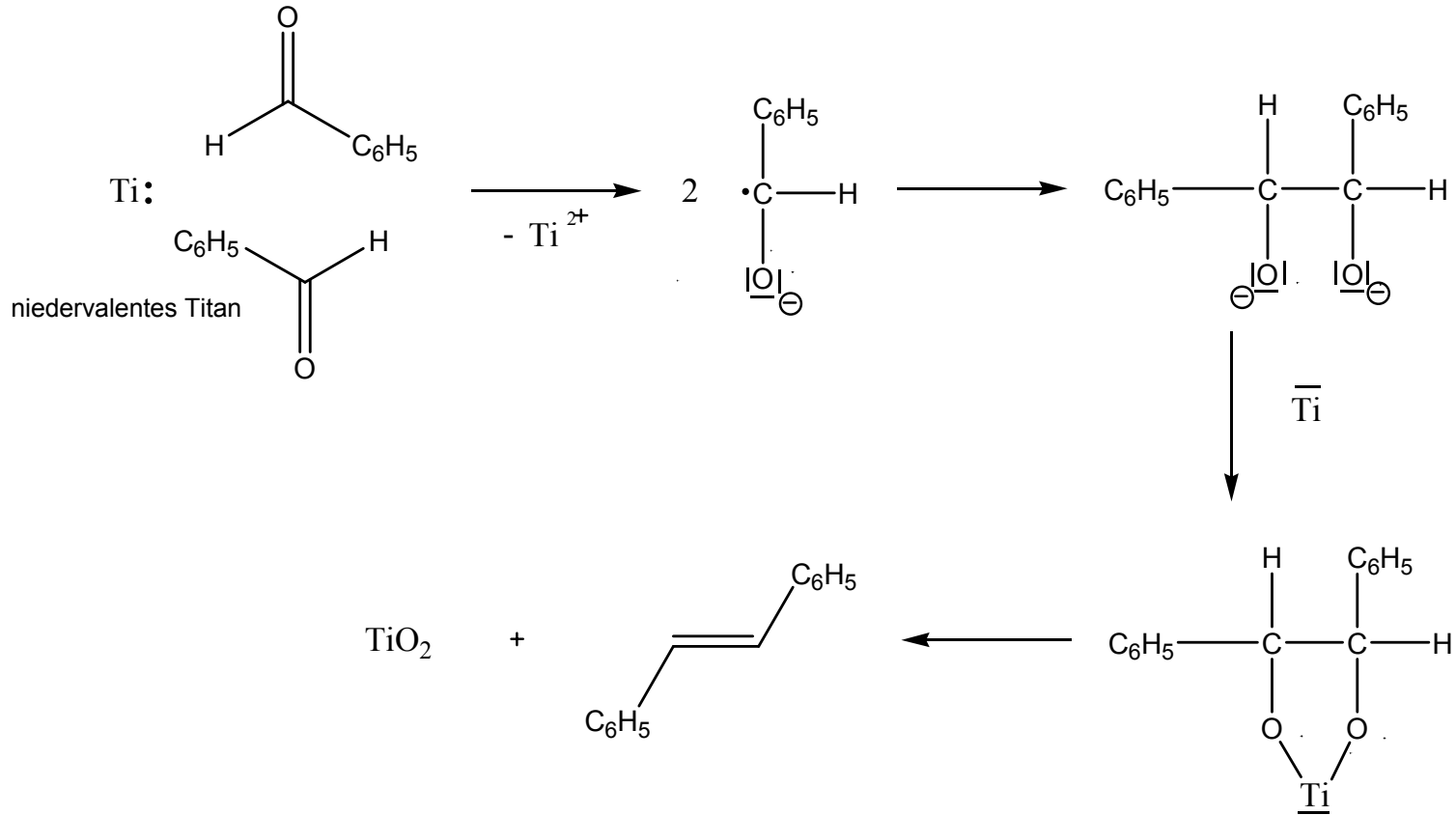




→ Herstellung von symmetrischen und unsymmetrischen Stilbenen



# Mc-Murry-Reaktion



→ Herstellung von symmetrischen Stilbenen

# Literatur

- [1] Beyer Walter: Lehrbuch der Organischen Chemie, S. Hirzel Verlag
- [2] Steitwieser / Heathcock: Organische Chemie
- [3] Introduction to Molecular Photochemistry; C.H.J.Wells, **1972**,  
Chapman and Hall Ltd., London
- [4] Lars Engman; *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 3559-3563
- [5] K. Pitchumani, Abraham Joy, Nicolette Prevost, V. Ramamurthy;  
*Chem. Commun.* **1997**, 127-128
- [6] Tadashi Hasegawa, Paul de Mayo; *J. Chem. Soc., Chem.  
Commun.*, **1985**, 1534-1535
- [7] Herbert Meier; *Angew. Chem.*, **1992**, 104, 1425-1446