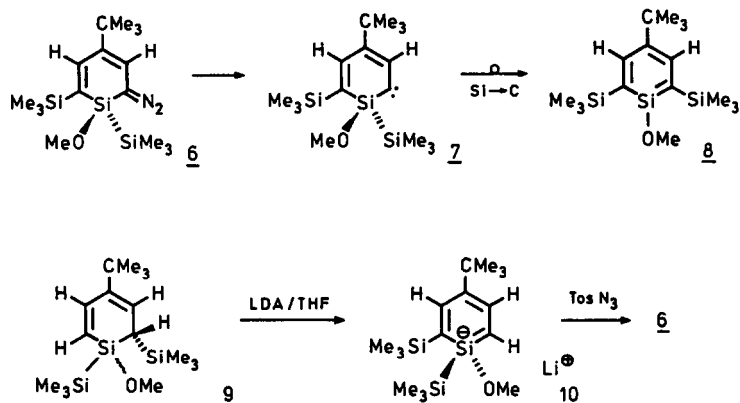


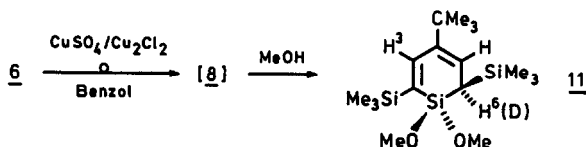


zol 8 umlagert: Das Diazosilacyclohexadien 6 ist durch Diazogruppenübertragung auf das Anion 10 des Silacyclohexadiens 9 [5] mit Tosylazid zugänglich:



6, Ausb. 10-30 % nach Chromatographie an bas.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und wasserfreiem Kieselgel 60; viskoses, nicht destillierbares, tiefrotes Öl;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ , 60 MHz):  $\text{Me}_3\text{Si}$  : 0.08 (s), 0.11 (s);  $\text{CMe}_3$  : 1.05 (s); OMe : 3.10 (s); H-3 : 7.30 (d); H-5 : 6.10 (d),  $J$  (H/H) = 1.5 Hz; IR (Film),  $\nu(\text{C}=\text{N}_2)$  : 2030 (vs); UV (n-Hexan),  $\lambda_{\text{max}}$  = 370 nm; MS (70 eV):  $\text{M}^+$ ,  $m/z$  = 352 (2);  $[\text{M}-\text{N}_2]^+$ , 324 (12);  $[\text{324}-\text{CH}_3]^+$ , 309 (100);  $[\text{309}-\text{CH}_2\text{O}]^+$ , 279 (16).

Bei der  $\text{CuSO}_4/\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ -katalysierten Zersetzung von 6 in Benzol /MeOH (25 °C, 8 Tage) wird das Methanol-Addukt 11 des Silabenzols 8 erhalten, farbloses, viskoses Öl, Sdp. 160 °C/10<sup>-2</sup> Torr.



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250-MHz):  $\text{Me}_3\text{Si}$  : -0.02 (s), 0.11 (s);  $\text{CMe}_3$  : 1.06 (s); H-6 : 1.30 (d); OMe : 3.32 (s), 3.52 (s); H-3 : 7.31 (d); H-5 : 5.96 (dd),  $J$  (H-5/H-6) = 7.4 Hz,  $J$  (H-3/H-5) = 2.4 Hz. MS (70 eV),  $\text{M}^+$ ,  $m/z$  = 356 (17);  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 341 (6);  $[\text{M}-\text{Me}_3\text{SiOMe}]^+$ , 252 (68);  $[\text{252}-\text{CH}_3]^+$ , 237 (100).

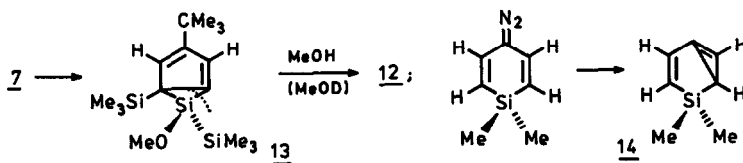
Die spektroskopischen Daten bestätigen, daß bei der durch  $(i\text{-PropO})_3\text{P}^+\text{CuCl}$  katalysierten Zersetzung von 6 in MeOD/Benzol das Dihydrosilabenzol D-6-11 gebildet wird.

Bei der bei höherer Temperatur ( $T > 25^{\circ}\text{C}$ ) durch  $\text{CuSO}_4/\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  katalysierten wie bei der photochemischen Zersetzung ( $\lambda < 385\text{ nm}$ ,  $T = -60 \rightarrow 25^{\circ}\text{C}$ ) von 6 in MeOH/Benzol bzw. Ether wird ein farbloses, hochviskoses Öl (Sdp.  $160^{\circ}\text{C}/10^{-2}\text{Torr}$ ) gebildet, dem nach  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  und NOE-Daten die Cyclopentadien-Struktur 12 zuzuordnen ist:



$\text{MS}$  (70 eV),  $\text{M}^+$ ,  $m/z = 356$  (9);  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 341 (13);  $[\text{M}-\text{SiMe}_3]^+$ , 283(11);  $[\text{283}-\text{OMe}]^+$ , 252 (15);  $[\text{252}-\text{CH}_3]^+$ , 237 (32);  $[\text{283}-\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2]^+$ , 163 (100).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ );  $\text{Me}_3\text{Si}$ : -0.05 (s), -0.02 (s);  $\text{Me}_3\text{C}$ : 1.21 (s);  $\text{OMe}$ : 3.59 (s), 3.60 (s);  $\text{H-1}$ : 6.16 (dd),  $\text{H-4}$ : 6.50 (dd),  $\text{H-3}$ : 6.77 (dd),  $J(\text{H-3}/\text{H-4}) = 4.6\text{ Hz}$ ,  $J(\text{H-1}/\text{H-3}) = 1.5\text{ Hz}$ ,  $J(\text{H-3}/\text{H-4}) = 2.4\text{ Hz}$  [6].

Die Umlagerung von 6 zum Silabenzol 8 und zur Vorstufe von 12 hängt deutlich von den Zersetzungsbedingungen von 6 ab, bei  $\lambda > 435\text{ nm}$  ( $T = -60^{\circ}$ ) entstehen 11 und 12 nebeneinander (20/80). Die Bildung von 12 aus dem Carben 7 kann plausibel nur über die bicyclische Zwischenstufe 13 gedeutet werden, die der von Jones, Jr. [7] bei der Gasphasenthermolysen von 1-Diazo-4,4-dimethyl-4-silacyclohexadien in Gegenwart von Butadien postulierten Zwischenstufe 14 verwandt ist:



Ein nochmals anderes Ergebnis liefert die Photolyse von 6 in Ether in Gegenwart von 2,3-Dimethylbutadien ( $\lambda > 35\text{ nm}$ ) bei  $25^{\circ}\text{C}$ . Dem isolierten, farblos kristallinen Produkt, Schmp.  $110-112^{\circ}\text{C}$  (aus  $\text{CCl}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ ) kommt nach der Kristallstrukturuntersuchung Formel 17 zu:

