

## STRUKTURANALYSE SILICIUMORGANISCHER VERBINDUNGEN MIT HILFE DER GASCHROMATOGRAPHIE

JAROSLAV FRANČEK UND JOSEF DVOŘÁČEK

*Forschungsinstitut für Organische Synthesen,  
Pardubice-Rybitví (Tschechoslowakei)*

(Eingegangen den 2. September 1963)

Wir waren vor die Aufgabe gestellt in den Destillationsrückständen aus der Herstellung von Methylchlorsilanen die Natur und chemische Struktur der siliciumorganischen Verbindungen zu bestimmen, die die Bestandteile der Destillationsrückstände bilden. Hierbei gerieten wir des öfteren in Verlegenheit, auf welche Weise einige an Si gebundene funktionelle Gruppen zu identifizieren, insbesondere in Fällen, wo es darum ging verschiedene funktionelle Gruppen im gleichen Molekül zu bestimmen. Die sonst so verlässliche Methode der Infrarotspektroskopie versagte hier, da in der Mehrzahl Verbindungen zu bestimmen waren, für die keine verlässlichen Vergleichssubstanzen zur Hand waren. In einzelnen Infrarotspektren zeigten sich wohl charakteristische Banden, aber ihr Aussagewert beschränkte sich bloss auf die Konstatierung der Wahrscheinlichkeit des Vorhandenseins der betreffenden Atomgruppierung. Dazu kam noch, dass einige Bindungsarten keine charakteristischen Frequenzen besitzen.

Schon vor einiger Zeit wurden Versuche zur Identifizierung von an Si gebundenen funktionellen Gruppen durch Abspaltung dieser Gruppen und Bestimmung der Spaltprodukte unternommen. So spalteten BURKHARD UND NORTON<sup>1</sup> Phenyl- oder Alkylgruppen mit konzentrierter Schwefelsäure ab; die hierbei entstandenen aromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoffe wurden von ihnen massenspektrometrisch identifiziert. KREŠKOV UND BORK<sup>2</sup> und SMITH<sup>3</sup> stellen Übersichten über rein chemische Methoden der Identifizierung von an Si gebundenen Atomgruppen zusammen. Die Gaschromatographie wurde für solche Bestimmungen bisher nur von FRITZ, GROBE UND KSINSIK<sup>4</sup> eingesetzt, der die Gruppe  $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}\equiv$  durch Chlorierung zu  $\equiv\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{Si}\equiv$  umwandelt und daraus durch Hydrolyse die Methylengruppe in Form von Methylenechlorid ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) herausschält, das dann chromatographisch bestimmt wird.

Die Mehrzahl der erwähnten Methoden ist zeitraubend und nicht immer zuverlässig. Wir wandten uns aus diesem Grunde der Ausarbeitung einer raschen und zuverlässigen Methode der chemischen Spaltung von Si-C- oder Si-O-C-Bindungen in Verbindung mit der Gaschromatographie zu.

### EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Spaltungsreaktionen gehen in einem Mikroreaktor vor sich, der direkt an den Chromatographen angeschlossen ist. Der Mikroreaktor ist in Fig. 1 zu sehen und

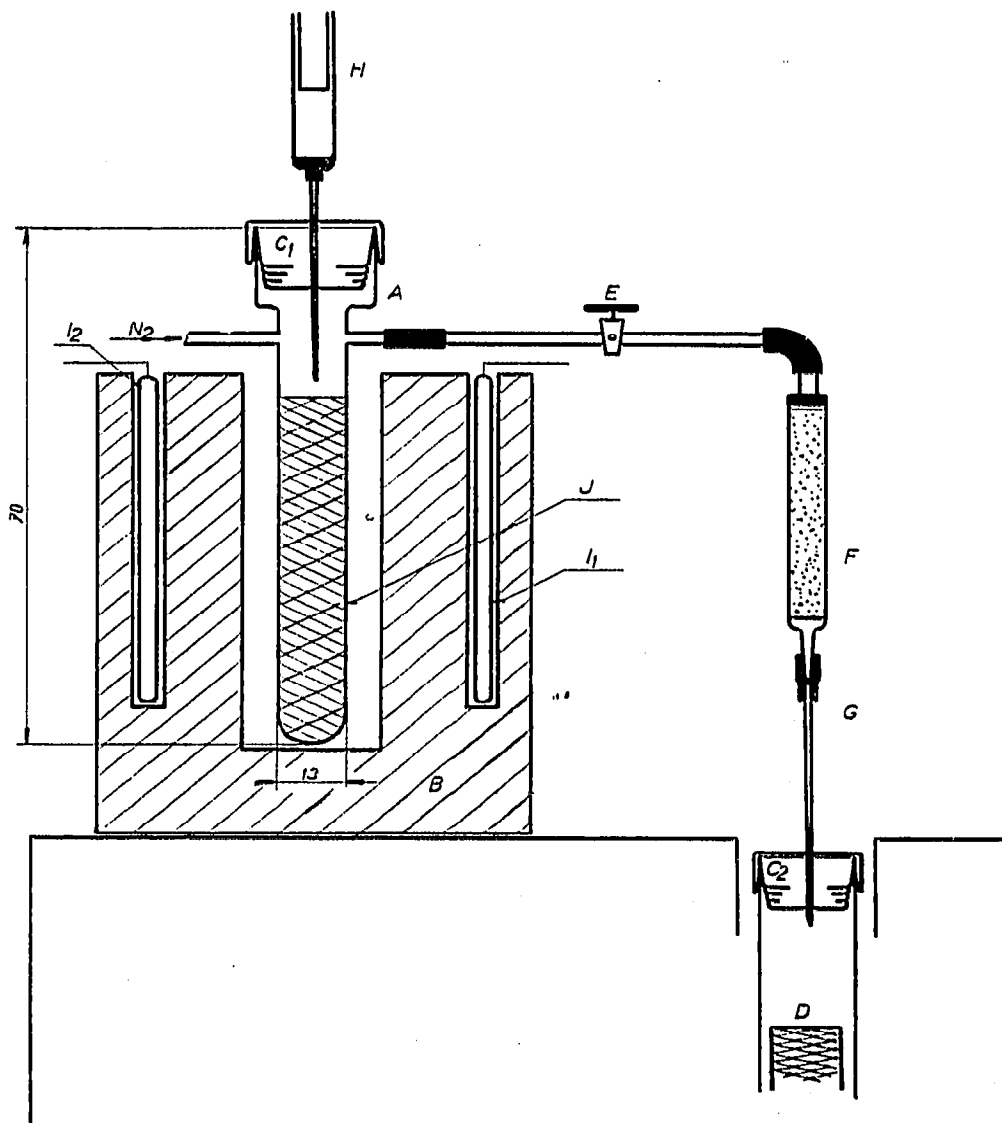


Fig. 1. A = Mikroreaktor aus Glas; B = Messingblock; C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> = Gummistöpsel; D = Gaschromatographische Kolonne; E = Hahn; F = Absorber von Aerosol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; G = Spritzenadel; H = Spritze; I<sub>1</sub>, I<sub>2</sub> = Heizkörper; J = Reaktionsgemisch.

bedarf keiner weiteren Erläuterung. Durch einmaliges Öffnen des Hahnes zwischen Mikroreaktor und Chromatographen während 10–15 Sekunden werden die flüchtigen Spaltprodukte in die Kolonne eingegeben. Als Chromatograph wurde das Gerät von Griffin & George mit Wärmeleitdetektor verwendet.

#### *Alkylsilane und Alkylsiloxane*

(a) Spaltung mit konzentrierter Schwefelsäure (Dichte 1.834), die mit V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gesättigt ist. Temperatur im Mikroreaktor: 175°. Dauer der Spaltung: 15–20 Min.

(b) Chromatographische Bestimmung der Spaltprodukte: Kolonne 180 cm gefüllt mit Silikagel (Uebeticon), 30–40°, Trägergas Stickstoff 2.9 l/Std.

#### *Arylsilane und Arylsiloxane*

(a) Spaltung wie bei Alkylsilane.

(b) Chromatographische Bestimmung der Spaltprodukte: Kolonne 180 cm ge-

füllt mit Rysorb + 20 % Destillationsrückstand aus der Destillation von Methylphenylsilikonöl, 80°, Trägergas Stickstoff 2.9 l/Std.

#### *Chloralkylsilane und Chloralkylsiloxane*

(a) Spaltung wie bei Alkylsilane.

(b) Chromatographische Bestimmung der Spaltprodukte: Kolonne 180 cm gefüllt mit Rysorb + 20 % Destillationsrückstand aus der Destillation von Methylphenylsilikonöl, 20°, Trägergas Stickstoff 2.9 l/Std.

#### *Alkoxysilane*

(a) Spaltung mit Jodwasserstoffsäure (Dichte 1.70) bei 75°.

(b) Chromatographische Bestimmung der Spaltprodukte: Kolonne 180 cm gefüllt mit Rysorb + 20 % Destillationsrückstand von Methylphenylsilikonöl, 40°, Trägergas Stickstoff 2.9 l/Std.

#### *Vinylsilane*

(a) Zunächst wird Chlor addiert durch Sättigen von Chlor im Vinylsilan während 60 Min. auf dem Wasserbad. Danach wird wie im Fall der Alkylsilane vorgegangen, d.h. Spalten mit konz. Schwefelsäure bei 175°.

(b) Chromatographische Bestimmung der Spaltprodukte: Kolonne 180 cm gefüllt mit Rysorb + 20 % Destillationsrückstand von Methylphenylsilikonöl, 20°, Trägergas Stickstoff 2.9 l/Std.

#### *≡Si-Si≡ und ≡Si-H-Bindungen*

(a) Spaltung mit 25 %-iger KOH bei H-Silanen schon in der Kälte, bei Disilanen bei 100°.

(b) Chromatographische Bestimmung der Spaltprodukte: Kolonne 90 cm gefüllt mit Aktivkohle (Supersorbon), 20°, Trägergas Stickstoff 2.9 l/Std.

In allen angeführten Fällen betrug der Durchmesser der chromatographischen Kolonne 5 mm und die Korngrösse der Träger der stationären Phase 0.3–0.4 mm.

#### DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die grösste Schwierigkeit, der wir beim Aufschluss der siliciumorganischen Substanzen gegenüberstanden, war die schlechte Mischbarkeit der Proben mit den hydrophilen Reagentien, die zum Aufschliessen benutzt wurden. Das zeigte sich besonders bei den Monomeren, die bei höherer Temperatur leicht flüchtig wurden; nur die Polymeren ergaben ohne irgendwelche Vorsichtsmassnahmen richtige Resultate. Um auch bei Monomeren richtige Ergebnisse zu bekommen tränkten wir poröses Material (in unserem Falle wurde als solches Rysorb verwendet, das für gewöhnlich als Trägermaterial für die stationäre Phase in der Gaschromatographie dient) mit der zu untersuchenden Substanz und überschichteten sodann mit dem aufschliessenden Reagens. Infolge der grossen Berührungsfläche geht die Reaktion rasch unter Entwicklung einer genügenden Menge an Spaltprodukten vor sich.

Die Zerstörung der Si-C-Bindung wird — wie aus dem experimentellen Teil zu ersehen ist — in der Mehrzahl der Fälle mit Schwefelsäure bewerkstelligt, mit der das Spalten meist gut verläuft. Bei Silikonen mit mehr Chloratomen hat sich eine Zugabe

TABELLE I

## ALKYLSILANE UND ALKYLSELOXANE

+++ grosse Menge; ++ mittlere Menge; + kleine Menge; + — Spuren;  
 — abwesend

Relative Retentionszeiten	$H_2$	$CH_4$	$C_2H_6$	$CO_2$	$C_3H_8$
	0.11	0.20	0.56	1.00	1.95
$CH_3Cl_2SiCH_2SiCl_2CH_3$	+ —	+++	—	+++	—
$CH_3Cl_2SiSiCl_2CH_3$	+++	+++	—	+++	—
$(CH_3)(C_2H_5)SiCl_2$	+ —	+++	+++	+++	—
$(C_3H_7)_2SiCl_2$	—	—	—	+++	+++
$(C_3H_7)_2SiCl_2 + (C_3H_7)SiCl_3$	—	—	—	+++	+++
$\begin{array}{c} H \quad H \\   \quad   \\ H_3C-Si-O-Si-CH_3 \\   \quad   \\ O \quad O \\   \quad   \\ H_3C-Si-O-Si-CH_3 \\   \quad   \\ H \quad H \end{array}$	+++	+++	—	—	—
$\begin{array}{c} H \\   \\ H_3CSi \diagdown O \diagup Si \diagdown O \diagup SiCH_3 \\ \quad \quad \quad   \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad CH_3 \quad \quad \quad CH_3 \\   \quad \quad \quad   \\ O \quad \quad \quad O \\   \quad \quad \quad   \\ H_3CSi \text{---} O \text{---} SiCH_3 \\   \quad \quad \quad   \\ CH_3 \quad \quad \quad CH_3 \end{array}$	+++	+++	—	—	—
$(CH_3)_2SiCl_2$	—	+++	—	++	—
$(C_2H_5)_2SiCl_2$	—	—	+++	+++	—
$(CH_3)(C_2H_5)SiCl_2$	—	+++	—	+++	+++
$CH_3SiCl_3$	+	+++	—	+++	—
$(CH_3)_2ClSiCH_2SiCl_2CH_3$	+ —	+++	—	+++	—
$CH_3Cl_2SiCH_2CH_2SiCl_2CH_3$	+ —	+++	—	+++	—
$C_2H_5SiCl_3$	+ —	+++	++	+++	—
$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\   \quad   \\ H_3CSi-O-SiCH_3 \\   \quad   \\ O \quad O \\   \quad   \\ H_3CSi-O-SiCH_3 \\   \quad   \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}$	—	+++	—	+	—
$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\   \quad   \\ H_3CSi-O-SiCH_3 \\   \quad   \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}$	—	+++	—	+ —	—
$(CH_3)_3SiSi(CH_3)_3$	++	+++	—	+++	—
$[(CH_3)_2(C_2H_5)Si]_2O$	+ —	+++	+++	+	—
$(CH_3)_2ClSiSiCl_2C_2H_5$	++	+++	+	+++	—

von etwas  $V_2O_5$  zur Schwefelsäure bewährt; in solchen Fällen empfiehlt es sich die Spaltung direkt auf dem porösen Material unter Zugabe eines Tropfens Wasser auszuführen. Die Zerstörung der Si-C-Bindung verläuft so leichter.

Das Reaktionsprodukt aus der Spaltung von Alkylsilanen und Alkylsiloxanen sind die zugehörigen Kohlenwasserstoffe, deren gaschromatographische Identifizierung eine leichte Sache ist. Der hier beschriebene Gang der Identifizierung von einzelnen siliciumorganischen Verbindungen aus Gemischen ist besonders in solchen Fällen vorteilhaft anwendbar, bei denen an Si verschiedene Alkyle gebunden sind.

Die Leichtigkeit, mit der die Zerstörung der Bindung Si-C verläuft ist verschieden; Arylsilane und Arylsiloxane spalten leichter Benzol ab, währenddem der zugehörige Paraffinkohlenwasserstoff bei Alkylsilanen schwerer abspaltbar ist. Aus Gründen der methodischen Einheitlichkeit haben wir dort, wo zugänglich, die Spaltung mit konzentrierter Schwefelsäure beibehalten, wenn auch CHVALOVSKÝ UND BAŽANT<sup>5</sup> beweisen, dass die Spaltung von Arylsilanen mit 60–90 % am besten verläuft. In allen Fällen entsteht für unsere Zwecke immer noch genug an aromatischem Kohlenwasserstoff.

In der Seitenkette chloresubstituierte Chloralkylsilane und Chloralkylsiloxane spalten mit Schwefelsäure die entsprechenden Chlorparaffine ab.

In der Tabelle I sind noch weitere Eigenheiten, die bei der Abspaltung von Alkylen auftreten zu sehen. Bei Disilanen Si-Si und bei Hydrosilanen Si-H entsteht neben Alkyl ausserdem Wasserstoff in ansehnlicher Menge, desgleichen entsteht bei Silikonen mit Chlor oder Äthoxyl Kohlendioxyd. Interessant ist auch, dass bei der Spaltung von  $(C_2H_5)_2SiCl_2$  neben Äthan auch Methan auftritt, wenn vorher nicht zur Hydrolyse ein Tropfen Wasser zugegeben wurde.

Am Kern chloresubstituierte Arylsilane (Tabelle II) spalten die chloresubstituierten Aromaten als Ganzes ab (z.B. Chlorbenzol), aber die Reaktion geht nicht mehr so leicht wie bei nicht substituierten Arylsilanen vonstatten. Bei Chlorbenzylderivaten konnten wir unter den von uns gewählten Arbeitsbedingungen überhaupt keines der zugehörigen Chlortoluole erhalten.

Im Gegensatz dazu spalten Chloralkylsilane leicht die Chloralkylgruppe, meist in Form von Methylchlorid — auch bei höheren Chloralkylen — ab, wie aus der Tabelle III zu entnehmen ist. Man kann auch noch die Stellung des Chlors im Alkyl bestimmen (siehe z.B.  $CH_3CHClSi(OC_2H_5)_3$  und  $CH_2ClCH_2Si(OC_2H_5)_3$ ); im ersten der beiden hier angeführten Beispiele entsteht hauptsächlich Methylchlorid und weniger Äthylchlorid, währenddem im zweiten Fall es gerade umgekehrt ist. Selbstverständlich lassen sich Alkyl- und Chloralkylgruppen ohne Beschwerlichkeit nebeneinander identifizieren.

Zur Identifizierung von Alkoxygruppen (Tabelle IV) nebeneinander wandten schon früher einige Autoren<sup>6–8</sup> gaschromatographische Methoden an, die sich auch bei der Identifizierung von an Si gebundenen Alkoxygruppen bewährten.

Bei vinylsubstituierten Silanen (Tabelle V) konnten wir begreiflicherweise mit unserer Spaltungsmethode nicht den zugehörigen ungesättigten Kohlenwasserstoff fassen; wir griffen deshalb zu einer Behelfsreaktion, nach der zunächst an die Doppelbindung Chlor angelagert wird. Das entstandene Chlorderivat wird sodann der Spaltung unterworfen, bei der Alkylchlorid entsteht.

Wir versuchten auch die Identifizierung von OH-Gruppen durch Ersatz des Wasserstoffs der OH-Gruppe mit metallischem Natrium, mussten dabei aber feststellen, dass es nicht immer gelang die Apparatur vollkommen trocken zu bekommen,

TABELLE II

## ARYLSILANE UND ARYLSILOXANE

+++ grosse Menge; ++ mittlere Menge; + kleine Menge; + — Spuren; — abwesend

Relative Retentionszeiten	$H_2$	$O_2$	$CH_4$	$CO_2$	$X^*$	$C_6H_6$	$C_6H_5Cl$
	0.2	0.3	0.5	1.0	1.9	4.9	20.4
$(C_6H_5)_2SiCl_2$	+ —	+ —		+++		++	
$(C_6H_5)_2(CH_3)_2Si$			+++	+++		+++	
$[(C_6H_5)_2(CH_3)Si]_2O$	+ —	+ —	+	+++	+	+++	
$(C_6H_5)_3SiCl_3$	+	+		—		+++	
$(C_6H_5)_3SiOSi(CH_3)_3$			+++	—	+	+++	
$(C_6H_5)_2Si(OH)_2$	++	+	—	—	+	+++	
$ClC_6H_4Si(CH_3)_3$			+++	—			++
$CH_3SiO[Si(C_6H_5)_2O]_2Si(CH_3)_3$			+++			+++	
$\begin{array}{c} CH_3 \quad C_6H_5 \\   \quad   \\ H_3CSi-O-SiC_6H_5 \\   \quad   \\ O \quad O \\   \quad   \\ H_5C_6Si-O-SiCH_3 \\   \quad   \\ C_6H_5 \quad CH_3 \end{array}$			+++	—	—	+++	
$\begin{array}{c} H_3C \quad CH_3 \\ \diagdown \quad / \\ \quad O \\ / \quad \backslash \\ Si \quad Si \\   \quad   \\ CH_3 \quad C_6H_5 \\ \backslash \quad / \\ \quad O \\ \backslash \quad / \\ Si \\   \\ C_6H_5 \end{array}$	++		+++	—		+++	

\* X = unbekannt.

TABELLE III

## CHLORALKYLSILANE UND CHLORALKYLSILOXANE

+++ grosse Menge; ++ mittlere Menge; + kleine Menge; — abwesend

Relative Retentionszeiten	$H_2$	$CH_4$	$CO_2$	$CH_2Cl$	$C_2H_5Cl$
	0.2	0.6	1.0	3.47	8.65
$CH_3CHClSi(OC_2H_5)_3$	++	+*	+++	+++	+
$ClCH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$	++	—*	+++	++	+++
$ClCH_2Si(OC_2H_5)_3$			+++	+++	
$ClCH_2CH_2CH_2SiCl_2(CH_3)_2$		+	++	+++	
$ClCH_2(CH_3)_2SiOSiCl_2CH_2Cl$		+++	++	++	
$ClCH_2SiCl(CH_3)_2$		+++	+++	+++	
$ClCH_2SiCl_3$			+++	+++	

\* Festgestellt an der Kolonne mit  $SiO_2$ .

TABELLE IV

## ALKOXYLSILANE

+++ grosse Menge; --- abwesend

Relative Retentionszeiten	$CH_2I$	$C_2H_5I$
	1.00	2.43
$(CH_3)(CH_2=CH)Si(OC_2H_5)_2$	---	+++
$CH_3Si(OC_2H_5)_3$	---	+++
$ClCH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$	---	+++
$ClC_6H_4CH_2Si(OC_2H_5)_3$	---	+++
$CH_3CHClSi(OC_2H_5)_3$	---	+++
$CH_2=CHSi(OCH_3)_3$	+++	---

TABELLE V

## VINYLSILANE

	$C_2H_5Cl$
$CH_2=CHSi(OC_2H_5)_3$	grosse Menge
$CH_2=CHSiCl_3$	grosse Menge

TABELLE VI

VERBINDUNGEN MIT  $\equiv Si-Si \equiv$  UND  $\equiv Si-H$  BINDUNGEN

+++ grosse Menge

	$H_2(20^\circ)$	$H_2(100^\circ)$
$CH_3SiHCl_2$	+++	
$CH_3SiH_2Cl$	+++	
$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\   \quad   \\ HSi-O-SiH \\   \quad   \\ O \quad O \\   \quad   \\ HSi-O-SiH \\   \quad   \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}$	+++	
$(CH_3)Cl_2SiSiCl_2(CH_3)$		+++
$(CH_3)_2ClSiSiCl(CH_3)_2$		+++
$(CH_3)_2ClSiSiCl_2(C_2H_5)$		+++
$(C_2H_5)_2SiHCl$	+++	
$(C_2H_5)_2ClSiSiCl_2(C_2H_5)$		+++

sodass ein allenfalls festgestellter Gehalt an Wasserstoff kein sicheres Zeichen war für die Anwesenheit der OH-Gruppe in der untersuchten Substanz.

Eine Unterscheidung zwischen Si-H- und Si-Si-Bindungen (Tabelle VI) ist durchführbar, wenn man die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Spaltung mit Lauge verfolgt. Das kann so geschehen, dass man den Mikroreaktor mehrmals hintereinander mit dem Trägergas durchspült. Ist Si-H zugegen, dann sinkt mit fortschreitendem Durchspülen die Menge an entbundenem Wasserstoff. Bei Si-Si-Bindungen ist das Gegenteil der Fall. Die Spaltung von Si-Si-Bindungen verläuft in manchen Fällen nur bei höherer Temperatur.

Abschliessend lässt sich zusammenfassend sagen, dass man mit Hilfe der Gaschromatographie bequem und in kurzer Zeit alle für gewöhnlich in Betracht kommenden funktionellen Atomgruppierungen bei Silikonen identifizieren kann, gegebenenfalls auch die Bindungsverhältnisse zwischen den Silicium- und Kohlenstoffatomen.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde eine Methode zur Identifizierung funktioneller Gruppen und einiger Bindungsarten von siliciumorganischen Verbindungen ausgearbeitet; die Methode besteht darin, dass in einem an den Gaschromatographen angeschlossenen Mikroreaktor die zu analysierende Verbindung reagiert und die flüchtigen Reaktionsprodukte unmittelbar in den Chromatographen übergeführt werden. Auf diese Weise lassen sich Alkyl-, Chloralkyl-, Phenyl-, Chlorphenyl-, Alkoxy- und Vinylgruppen sowie  $\equiv\text{Si-Si}\equiv$  und  $\equiv\text{Si-H}$  in siliciumorganischen Verbindungen rasch nachweisen.

#### SUMMARY

A method has been developed for the identification of functional groups and some types of bonding in organic silicon compounds. The compound being analysed is subjected to a degradation reaction in a micro-reactor, which is connected to a gas chromatograph, so that the volatile reaction products pass directly into the gas chromatograph. In this way alkyl, chloroalkyl, phenyl, chlorophenyl, alkoxy and vinyl groups, as well as  $\equiv\text{Si-Si}\equiv$  and  $\equiv\text{Si-H}$ , can be rapidly detected in organic silicon compounds.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> CH. A. BURKHARD UND F. S. NORTON, *Anal. Chem.*, 21 (1949) 304.
- <sup>2</sup> A. P. KREŠKOV UND V. A. BORK, *Usp. Khim.*, 28 (1959) 576.
- <sup>3</sup> J. C. B. SMITH, *Analyst*, 85 (1960) 465.
- <sup>4</sup> G. FRITZ, J. GROBE UND D. KSINSIK, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 302 (1959) 175.
- <sup>5</sup> V. CHVALOVSKÝ UND V. BAŽANT, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 26 (1961) 282.
- <sup>6</sup> M. VERTALIER, *Chim. Anal. (Paris)*, 40 (1958) 80.
- <sup>7</sup> T. R. CROMPTON, *Analyst*, 86 (1961) 652.
- <sup>8</sup> K. KRATZL UND K. GRUBNER, *Monatsh.*, 89 (1958) 618.