



Doctoral Thesis

Ueber die Polykondensation von 1-Leucinaethylester

Author(s):

Römer, Urs Walter

Publication Date:

1965

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000098929> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Prom. Nr. 3667

Über die Polykondensation von l-Leucinaethylester

Von der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

URS WALTER RÖMER

dipl. Ing.-Chem. ETH
von Arth (Kt. Schwyz) und Zürich

Referent: Herr Prof. Dr. H. Hopff
Korreferent: Herr Prof. Dr. H.-G. Elias

Juris-Verlag Zürich
1965

8 Z U S A M M E N F A S S U N G

Leucinaethylester kann mit Zinntetrachlorid als Katalysator zu Polyleucinen mit Polykondensationsgraden von etwa 20 umgesetzt werden. Der Polykondensationsgrad steigt mit höherer Temperatur an und durchläuft bei zunehmender Katalysator- bzw. Lösungsmittelmenge ein Maximum. Die Ausbeute nimmt ebenfalls mit grösserer Temperatur zu.

Bei der Kondensation entsteht 3,6-Diisobutyl-2,5-dioxopiperazin als Nebenprodukt. Zur Bestimmung des Dioxopiperazins wurden zwei Verfahren ausgearbeitet. Bei kleinen Monomergehalten des Bruttoproduktes erwies sich eine infrarotspektroskopische Methode als brauchbar. Bei grösseren Monomergehalten (z.B. bei kleinen Umsätzen) wurde mit einer Kombination von Eluation mit 0,5 n Salzsäure verbunden mit der Sublimation des unlöslichen Anteils gearbeitet.

Die Zwischenprodukte der Reaktion des Zinntetrachlorids mit dem Leucinaethylester bzw. dem Dioxopiperazin wurden als 1:1-Komplexe isoliert. Das Zinntetrachlorid ist dabei nach infrarotspektroskopischen Untersuchungen über die Carbonylgruppe gebunden.

Für den Reaktionsablauf wird ein Mechanismus vorgeschlagen, der auch das Eingreifen des Dioxopiperazins in die Reaktion zu erklären vermag. Mit diesem Mechanismus gelingt es auch, die bei Blindversuchen beobachtete Racemisierung, die durch den Katalysator bewirkte Steigerung der Racemisierung und den Einfluss kleiner Zusätze Chloroform auf den Racemisierungsgrad ohne weitere Zusatzannahmen zu erklären.

Die Dioxopiperazinbildung wird durch die Gegenwart von Leucinesterhydrochloriden bzw. Peptidhydrochloriden gesteigert. Die Hydrochloride selbst entstehen durch eine Reaktion freien oder gebundenen Zinntetrachlorids mit dem bei der Kondensation freigesetzten Aethanol.