

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

**Том III**

**СОЕДИНЕНИЯ**

**1961**

**№ 2**

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ЗАМЕЩЕННЫХ МЕТАКРИЛАМИДОВ

### III. N,N-ДИЗАМЕЩЕННЫЕ МЕТАКРИЛАМИДЫ

**T. A. Соколова, Г. М. Четыркина**

В одном из патентов [1] на примере диэтилметакриламида утверждается, что N,N-дизамещенные метакриламиды не способны к полимеризации и для того чтобы N-замещенный амид непредельной кислоты типа

$\text{CH}_2 = \text{CRCO} - \text{N} \begin{cases} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{cases}$

полимеризовался, необходимо наличие атома водорода при  $\alpha$ -атоме углерода ( $\text{R} = \text{H}$ ) или при атоме азота ( $\text{R}_1$ -алкил;  $\text{R}_2 = \text{H}$ ). Действительно, известно, что монозамещенные метакриламиды, как и дизамещенные акриламиды, полимеризуются. В более поздних патентах говорится, что дизамещенные метакриламиды могут полимеризоваться под влиянием катализаторов [2, 3]. Метакрилморфолин заполимеризован в присутствии гидроперекиси третичного бутила [4]. Однако сообщается, что он, как и пиперидилметакриламид, не образует сополимеров с метилметакрилатом. Описания более подробной экспериментальной работы, посвященной этому вопросу, в литературе не приводится.

Нами был синтезирован ряд N,N-дизамещенных метакриламидов и проверено их поведение в условиях, в которых полимеризуются N-монозамещенные метакриламиды. Все синтезированные нами N,N-дизамещенные метакриламиды (диметил-, диэтил-, пиперидил-[5], метилфенил-, дифенил-[6] метакриламиды, а также метил-*o*-, *m*- и *n*-этоксифенилметакриламиды) были нагреты с различными инициаторами и в этих условиях не заполимеризовались. Во всех случаях выделены неизменившиеся мономеры.

#### Сополимеры N,N-дизамещенных метакриламидов

Название компонентов (мол. %)	Внешний вид сополимеров	Растворитель для переноса	Конверсия, %	Содержание азота, %		Количество метакриламида в сополимере, мол. %
				расчитано	найдено	
М- <i>o</i> -ЭФМА (20) + СТ (80)	Вязкая бесцветная масса	Бензол	51,39	2,17	1,060	9,77
М- <i>o</i> -ЭФМА (20) + MMA (80)	Каучукоподобная масса	Ацетон	53,89	2,23	0,495	4,43
М- <i>m</i> -ЭФМА (20) + СТ (80)	Жидкая желтая масса	—	27,78	2,17	0,675	6,22
М- <i>m</i> -ЭФМА (20) + MMA (80)	То же	—	0,57	2,23	Следы	—
М- <i>n</i> -ЭФМА (20) + СТ (80)	Слегка загустевшая желтоватая масса	—	27,36	2,17	0,840	7,74
М- <i>n</i> -ЭФМА (20) + MMA (80)	То же	—	22,05	2,23	0,505	4,53
ПМА (10) + MMA (90)	Твердая прозрачная масса	Ацетон	—	1,33	0,61	4,59
МФМА (10) + MMA (90)	То же	Диоксан	—	1,30	0,79	6,08

Диметил-, диэтил-, дифенил-, метилфенил- (МФМА) и пиперидилметакриламид (ПМА) при облучении их растворов в хлористом метилене УФ-светом в присутствии эфирата  $\text{BF}_3$  дали вязкие, окрашенные массы. Однако некоторые из неполимеризующихся дизамещенных метакриламидов способны сополимеризоваться с метилметакрилатом и со стиролом (см. таблицу).

Дать исчерпывающее объяснение тому факту, что при введении в метакриламид двух заместителей к атому азота исчезает способность этих соединений к полимеризации, пока не представляется возможным. Однако можно предположить, что в этих соединениях известную роль играют пространственные затруднения. Если бы дело ограничивалось лишь электронным влиянием заместителей при атоме азота, то мы должны были бы наблюдать заметное различие в способности к полимеризации у соединений с алкильными и арильными замещающими группами, что на самом деле не имеет места. Как известно, пространственные препятствия имеют меньшее значение в случае ионной полимеризации, чем в свободнорадикальной [7], поэтому N,N-дизамещенные метакриламиды проявляют некоторую склонность к полимеризации в присутствии катализаторов.

### Экспериментальная часть

Полимеризация N,N-дизамещенных метакриламидов в присутствии эфирата фтористого бора, растворенный в равном объеме хлористого метиlena, смешивали с эквимолярными количествами диметакриламидов. Полученные растворы помещали в кварцевые пробирки и облучали УФ-светом лампы ПРК-2 на расстоянии 50 см от источника света. Через различное время (от 3 до 15 суток) содержимое ампул с диметил-, диэтил-, дифенил-, метилфенил- и пиперидилметакриламидом превращалось в вязкие окрашенные жидкости.

Полимеризация и сополимеризация дизамещенных метакриламидов в присутствии радикальных инициаторов. При нагревании всех вышеупомянутых соединений в ампулах в присутствии 0,3—1% инициатора (динитрила азоизомасляной кислоты, перекиси бензоила или перекиси третичного бутила) при повышении температуры от 60 до 140° с выдержкой в 24 часа через каждые 20°, как в атмосфере азота, так и в воздухе, полимеризации не наблюдалось. При вскрытии ампул выделены неизменившиеся мономеры (установлено по т. кип. или т. пл.). Однако при нагревании этих мономеров с метилметакрилатом (ММА) или стиролом (СТ), в присутствии 0,3% перекиси бензоила наблюдалось для некоторых смесей образование сополимеров.

Более подробно исследована сополимеризация изомерных N,N-метил-*o*-, *m*- и *n*-этоксифенилметакриламидов (М-ЭФМА) с СТ и MMA. Для сополимеризации брали следующие соотношения компонентов: 80 мол.% MMA или СТ и 20 мол.% дизамещенного метакриламида. Нагревание проводили в течение 24 часов при 60° и затем по 10 час. при 80, 100 и 120° последовательно. Полученные образцы освобождали от мономеров выливанием из ампулы жидкого сополимера, или растворенного в подходящем растворителе, в метанол. По выделенному полимеру рассчитывали конверсию (в %) и аналитически определяли содержание азота. Результаты представлены в таблице.

В сополимеризацию со СТ и MMA входит сравнительно небольшая часть М-ЭФМА, взятого в реакцию. Общий выход сополимера тоже не превышает 54%. Следовательно, активность изомерных N,N-метилэтоксифенилметакриламидов в реакции сополимеризации невелика. Метил-*m*-этоксифенилметакриламид, по-видимому, вовсе не вступает в полимеризацию и препятствует полимеризации MMA. Диэтил- и пиперидилметакриламиды в количестве 10 мол.% сополимеризуются с MMA, давая прозрачные бесцветные твердые сополимеры. Метилфенилметакриламид сополимеризовался с MMA при долгом стоянии с 0,3% перекиси бензоила на свету. В этом случае вместо 10 мол.% в сополимере содержалось лишь 6 мол.% мономера. Пиперидилметакриламид вошел в сополимер тоже только в количестве ~45%.

Синтез N,N-метилэтоксифенилметакриламидов. Изомерные *o*-, *m*- и *n*-N,N-метилэтоксифенилметакриламиды получали взаимодействием соответствующих вторичных ароматических аминов с хлорангидридом метакриловой кислоты в присутствии триэтиламина по методике, описанной ранее [8].

N,N-Метил-*n*-этоксифенилметакриламид (М-*n*-ЭФМА). Из 0,098 моля *n*-метилфенетидина, 0,098 моля хлорангидрида метакриловой кислоты и 0,108 моля триэтиламина в 50 мл эфира получили М-*n*-ЭФМА в виде желтого масла в количестве 18,03 г с выходом 84,0% от теоретического. После трех перегонок в вакууме М-*n*-ЭФМА получен в виде бесцветной жидкости с т. кип. 134—136°/2 мм;  $n_D^{20}$  1,5339;  $d_{20}^{20}$  1,0628.

После очистки путем пропускания бензольного раствора через колонку с окисью алюминия были получены игольчатые кристаллы с т. пл. 42,0—43,0°. М-*n*-ЭФМА растворим в обычных органических растворителях, нерастворим в воде.

Найдено %: C 71,16, 71,00; H 7,87, 7,91; N 6,32, 6,46.  
 $C_{13}H_{17}O_2N$ . Вычислено %: C 71,23; H 7,76; N 6,39.  
 Найдено  $MR_D$  64,085; вычислено  $MR_D$  63,430; EM = 0,655.

**N,N-М етил-*m*-этоксифенилметакриламид** (М-*m*-ЭФМА). Из 0,069 моля *m*-метилфенетицина, 0,069 моля хлорангидрида метакриловой кислоты и 0,076 моля триэтиламина в 30 мл эфира получали 11,98 г М-*m*-ЭФМА в виде желтого масла; выход 79,2% от теоретического. После двух перегонок в вакууме М-*m*-ЭФМА представлял собой бесцветную жидкость с острым запахом. Выход 68,1%,  $n_D^{20}$  1,5340, т. кип. 137—138°/3 мм. При охлаждении жидкость закристаллизовалась в белую массу ромбических кристалликов с т. пл. 37—38°. Амид растворим в обычных органических растворителях, нерастворим в воде.

Найдено %: C 71,02, 71,22; H 7,96; N 6,65, 6,74.  
 $C_{13}H_{17}O_2N$ . Вычислено %: C 71,23; H 7,76; N 6,39.

**N,N-М етил-*o*-этоксифенилметакриламид.** Из эквимолекулярных количеств (0,06 моля) *o*-метилфенетицина, хлорангидрида метакриловой кислоты и триэтиламина в 20 мл эфира получали 10,58 г желтого масла; выход 80,4% от теоретического. Амид очищали, дважды перегоняя в вакууме. Получали бесцветную жидкость, смешивающуюся с обычными органическими растворителями, нерастворимую в воде.  $n_D^{20}$  1,5312; т. кип. 149—150°/4,5 мм;  $d_{20}^{20}$  1,0603, выход 44,2% от теоретического.

Найдено %: C 71,23, 71,50; H 7,79; N 8,00.  
 $C_{13}H_{17}O_2N$ . Вычислено %: C 71,23; H 7,76; N 6,39.  
 Найдено  $MR_D$  63,964; вычислено  $MR_D$  63,430; EM = 0,534.

**Синтез исходных N-метилфенетидинов.** Изомерные N-метилфенетидины получали из ацетофенетидолов метилированием их диметилсульфатом с последующим омылением по описанной в литературе методике [9, 10].

N-Метил-*n*-ацетофенетидид получили в виде масла с т. кип. 125—126°/2 мм, которое затем закристаллизовалось, и после перекристаллизации из бензина имело т. пл. 38—39°, выход 54,0% от теоретического. По литературным данным т. пл. 41,0°, т. кип. 295—305° [11].

N-Метил-*l*-фенетидин получали из ацетильного производного путем омыления его 40%-ной натриевой щелочью в спиртовом растворе; т. кип. 133—139°/7 мм,  $n_D^{20}$  1,5482, выход 87,7% от теоретического. По литературным данным т. кип. 102—104°/4 мм; 164°/40 мм; 251° при атмосферном давлении [11].

N-Метил-*m*-ацетофенетидид после двукратной перекристаллизации из бензина имел т. пл. 50,0—50,5°, выход 52,0% от теоретического. Растворим в обычных органических растворителях, нерастворим в воде.

Найдено %: C 68,88, 68,65; H 7,78, 8,00.  
 $C_{11}H_{15}O_2N$ . Вычислено %: C 68,39; H 7,77.

N-Метил-*m*-фенетидин получали в виде бесцветной жидкости при омылении спиртовой щелочью метил-*m*-ацетофенетидида; т. кип. 104—105°/4 мм; 235—245° при атмосферном давлении,  $n_D^{20}$  1,5522; выход 56,8% от теоретического. По литературным данным т. кип. 138—140°/15 мм [10].

Найдено %: C 71,01, 70,88; H 8,62, 8,53; N 9,28, 9,37.  
 $C_{19}H_{18}ON$ . Вычислено %: C 71,52; H 8,60; N 9,27.

N-Метил-*o*-ацетофенетидид получали в виде бесцветной жидкости с т. кип. 132—133°/3,5 мм; 144—148°/6 мм; 170—175°/15 мм, 274—280° при атмосферном давлении,  $n_D^{20}$  1,5255, выход 84,8% от теоретического.

Найдено %: C 67,70, 67,67; H 7,99, 8,01; N 7,65.  
 $C_{11}H_{15}O_2N$ . Вычислено %: C 68,39; H 7,77; N 7,25.

N-Метил-*o*-фенетидин. При обработке ацетильного производного спиртовой щелочью омыления не происходило. N-Метил-*o*-фенетидин получали при кислотном омылении (HCl уд. веса 1,19) N-метил-*o*-ацетофенетидида в виде бесцвет-

ной жидкости с выходом 33,0% от теоретического; т. кип. 102—105°/5,5 мм,  $n_D^{20}$  1,5485. По литературным данным т. кип. 124—130°/15 мм [10].

Найдено %: С 71,31, 71,09; Н 8,61, 8,69; N 8,91.  
 $C_9H_{13}ON$ . Вычислено %: С 71,52; Н 8,60; N 9,27.

### Выводы

1. Синтезированы неописанные ранее N,N-метил-*o*-, *m*- и *n*-этокси-фенилметакриламиды и изучено их отношение к полимеризации и сополимеризации.

2. На примере вновь и ранее синтезированных N,N-дизамещенных метакриламидов показано, что они не полимеризуются под влиянием инициаторов в условиях, в которых N-монозамещенные метакриламиды дают полимеры. Некоторые из N,N-дизамещенных метакриламидов способны вступать в сополимеризацию.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
27 VI 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 2311548 (фото-копия)
2. Пат. США 2576839; Chem. Zbl., 1953, 8726.
3. Пат. США 2508717; Chem. Abstrs., 44, 10378f, 1950.
4. Пат. США 2658056 (1953); Chem. Abstrs., 48, 3065a, 1954.
5. М. М. Котон, Т. А. Соколова, М. Н. Савицкая, Т. М. Киселева, Ж. общ. химии, 27, 2239, 1957.
6. Т. А. Соколова, Ж. общ. химии, 27, 2205, 1957.
7. В. В. Коршак, К. К. Сампавская, Докл. АН СССР, 59, 497, 1948; В. В. Коршак, Н. Г. Матвеева, Докл. АН СССР, 78, 1145, 1951; Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1953, 542; В. В. Коршак, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1953, 751.
8. М. М. Котон, Т. А. Соколова, Г. М. Четыркина, Ж. общ. химии, 27, 185, 1957.
9. И. Губейн, Методы орган. химии, т. IV, кн. 1, стр. 628; Thilepape, Ber., 8, 751, 1935.
10. Е. Кретц, Й. М. Мюллер, Helv. Chim. Acta, 35, 520, 1952.
11. И. Хейльбронн, Словарь орган. соед., т. III, 1943, стр. 783.

### POLYMERIZATION OF N-SUBSTITUTED METHACRYLAMIDES. III. N, N-DISUBSTITUTED METHACRYLAMIDES

T. A. Sokolova, G. M. Chetyrkina

#### Summary

A number of N,N-disubstituted methacrylamides have been synthesized, of which methyl-*o*-, *p*- and *m*-ethoxyphenylmethacrylamides have been synthesized and characterized for the first time. It has been shown that N,N-disubstituted methacrylamides do not polymerize under conditions of radical polymerization. Dimethyl-, diethyl-, diphenyl-, methylphenyl- and piperidylmethacrylamides form viscous liquids on irradiation by ultraviolet light in the presence of  $BF_3$ . Some of the compounds synthesized copolymerize with methylmethacrylate and styrene. It has been proposed that the absence of ability for radical polymerization among N,N-disubstituted methacrylamides is due to steric hindrances.