

~~537~~

543

537

F. DANUSSO, P. FERRUTI, G. PERUZZO, G. NATTA

Sintesi di alcune poliacrilammidi N,N -disostituite di natura basica e di diversa struttura sterica

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA"

ANNO 48 - MAGGIO 1966 - pag. 466

Sintesi di alcune poliacrilammidi *N,N*-disostituite di natura basica e di diversa struttura sterica

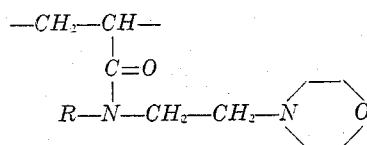
Vengono preparati polimeri di acrilammidi *N,N*-disostituite, nelle quali il primo sostituente è il gruppo metilico, etilico o isopropilico, ed il secondo sostituente il gruppo β (4-morfolin) etilico.

Per polimerizzazione radicalica dei rispettivi monomeri con usuali iniziatori si ottengono alti polimeri amorfi (atattici). I monomeri polimerizzano anche con litio alchili o composti di GRIGNARD, dando polimeri nei quali si può rilevare una certa sia pur limitata stereoregolarità; e ciò nonostante contengono la funzione amminica terziaria la cui presenza nel mezzo di reazione è stata riconosciuta da altri Autori controindicata per la polimerizzazione anionica stereospecifica di acrilammidi *N,N*-dialchilsostituite.

I polimeri ottenuti sono in ogni caso solubili in acqua; la loro solubilità in solventi organici dipende sensibilmente dalla presenza o meno della stereoregolarità.

1) Premessa.

In questa Nota vengono descritte la preparazione ed alcune proprietà di polimeri vinilici, sia completamente atattici, sia corrispondenti ad un certo tenore di stereoregolarità, la cui unità monomerica ha la seguente struttura:



nella quale $R = \text{CH}_3$; C_2H_5 ; isoC_3H_7 , e vi è un atomo di carbonio terziario sulla catena principale.

Tale struttura riunisce alcuni requisiti utili a diverse applicazioni di carattere industriale, ed anche biologico e farmacologico. In particolare i polimeri oggetto della presente Nota sono stati studiati come agenti neutralizzanti in vitro le proprietà citotossiche della polvere di silice (^{1,2}) nel corso di una ricerca di carattere generale sulla prevenzione della silicosi a mezzo di polimeri sintetici.

Nell'unità strutturale infatti:

- un anello morfolinico e un gruppo ammidico contribuiscono ad impartire un carattere idrofilo distribuito, che nei casi qui descritti porta ad una buona solubilità dei polimeri in acqua;
- un gruppo amminico terziario, appartenente all'anello morfolinico, conferisce ai polimeri una

spiccata, seppure non eccessiva, basicità ed inoltre consente di stabilire legami con sostanze contenenti gruppi elettrofili;

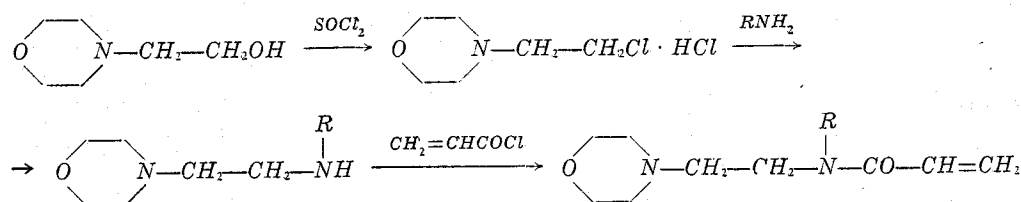
- un secondo sostituente di carattere alchilico sull'azoto ammidico permette di moderare l'idrofilia e di accrescere l'affinità verso i solventi organici, rendendo contemporaneamente il legame ammidico particolarmente resistente all'idrolisi.

I polimeri oggetto del presente lavoro non sono descritti in letteratura, né risultano finora noti i relativi monomeri; è riportata soltanto la sintesi di un monomero a struttura simile, corrispondente al caso in cui $R = \text{H}$, del quale tuttavia non si descrivono omopolimeri (^{3,4}).

2) Monomeri.

La sintesi dei monomeri può essere effettuata condensando il cloruro dell'acido acrilico con la *N*-alchil-*N*- β (4-morfolin)etil-ammina corrispondente alla struttura desiderata. La reazione avviene facilmente in soluzione benzenica o eterea, mantenendo la temperatura attorno a 0°C, in presenza di trietilammina in leggero eccesso rispetto al teorico. Il cloruro dell'acido acrilico è stato da noi preparato da acido acrilico e cloruro di benzoile (⁵). Le *N*-alchil-*N*- β (4-morfolin)etil-ammine sono state ottenute per azione (⁶) della corrispondente alchilammina primaria sul cloridrato dell'1-cloro-2(4-morfolin)etano, preparato trattando con cloruro di tionile l'alcool β (4-morfolin)etilico.

L'intero procedimento può essere schematizzato nel modo seguente:



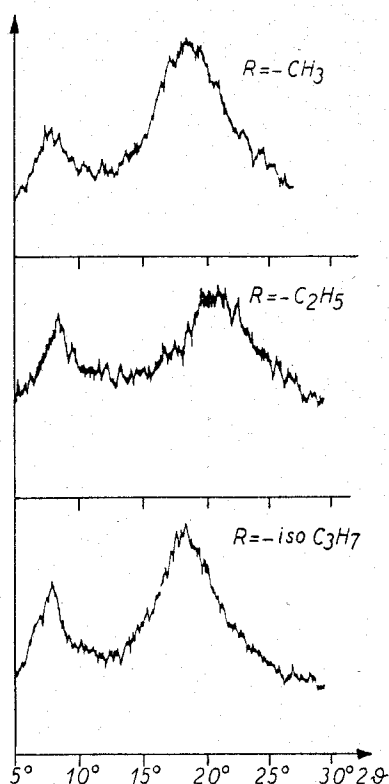
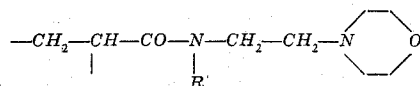


Fig. 1 - Spettrogrammi GEIGER ($\text{Cu K}\alpha$) di poliacrilammidi aventi unità strutturale di formula generale



ottenute per polimerizzazione anionica in soluzione di toluene, con litio butile, a -78°C .

I monomeri si presentano come liquidi incolori, oleosi, di odore gradevole, solubili in acqua e in vari solventi organici.

3) Polimerizzazione radicalica.

Le *N*-alchil-*N*-β(4-morfolin)etil-acrilammidi ora descritte polimerizzano facilmente con iniziatori radicalici quali perossidi o azocomposti, secondo tecniche usuali per i più comuni monomeri vinilici. I polimeri così ottenuti risultano amorfi ai raggi X ed hanno peso molecolare abbastanza elevato, con viscosità intrinseche, in cloroformio a 30°C , dell'ordine di $0,2 \div 0,6$ ($100 \text{ cm}^3/\text{g}$).

4) Polimerizzazione anionica.

I monomeri da noi descritti sono anche suscettibili di polimerizzazione anionica e in presenza di litio alchili o composti di GRIGNARD forniscono polimeri paracristallini. In queste condizioni tali monomeri si comportano in modo abbastanza simile ad acrilammidi *N,N*-dialchilsostituite (⁷). Ciò è da ritenere sorprendente in quanto nei monomeri qui descritti sono presenti funzioni che possono interagire con i catalizzatori usati. E' stato infatti segnalato (⁷) che la presenza di ammine terziarie nel mezzo di reazione è controindicata nella polimerizzazione anionica stereospecifica delle acrilammidi

N,N-dialchilsostituite, e nel nostro caso i monomeri stessi sono anche delle ammine terziarie. E' tuttavia da notare che nel nostro caso i gruppi amminici terziari non sono presenti nel solvente e perciò quest'ultimo non può competere, come nell'altro caso, col monomero nella coordinazione col catalizzatore.

La polimerizzazione è stata da noi effettuata in solventi idrocarburi, a temperature comprese tra -78 e 10°C , con concentrazioni di monomero fra 10 e 20% ed usando quantità di iniziatore comprese fra 0,5 e 3% in peso rispetto al monomero. Abbassando la temperatura si nota un incremento nella stereoregolarità e nel peso molecolare del polimero risultante.

La reazione è abbastanza rapida e il polimero si separa in parte come gelo, se si opera in idrocarburi aromatici, o precipita in forma non rigonfiata operando in idrocarburi lineari.

Il peso molecolare dei polimeri ottenuti è abbastanza elevato ed operando con litio butile a bassa temperatura si possono in certi casi raggiungere viscosità intrinseche in cloroformio a 30°C superiori ad 1 ($100 \text{ cm}^3/\text{g}$).

Tali polimeri all'esame con i raggi X danno spettri simili a quelli della fig. 1, che non presentano riflessioni nette, bensì bande allargate, di cui alcune non presenti nei corrispondenti spettri di polimeri radicalici, visibili nella fig. 2. Tali bande sono inoltre più nette di quelle che normalmente si osservano in comuni polimeri amorfi, per cui si deve ritenere che esse siano l'indizio di un ordinamento dovuto a cristalli imperfetti.

Questo tipo di paracristallinità potrebbe essere un indizio della presenza di brevi tratti di catena

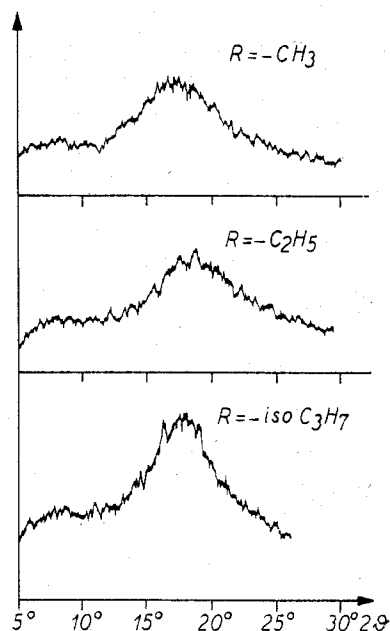
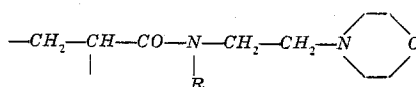


Fig. 2 - Spettrogrammi GEIGER ($\text{Cu K}\alpha$) di poliacrilammidi aventi unità strutturale di formula generale



ottenute per polimerizzazione radicalica, con iniziatore azobis-isobutirronitrile.

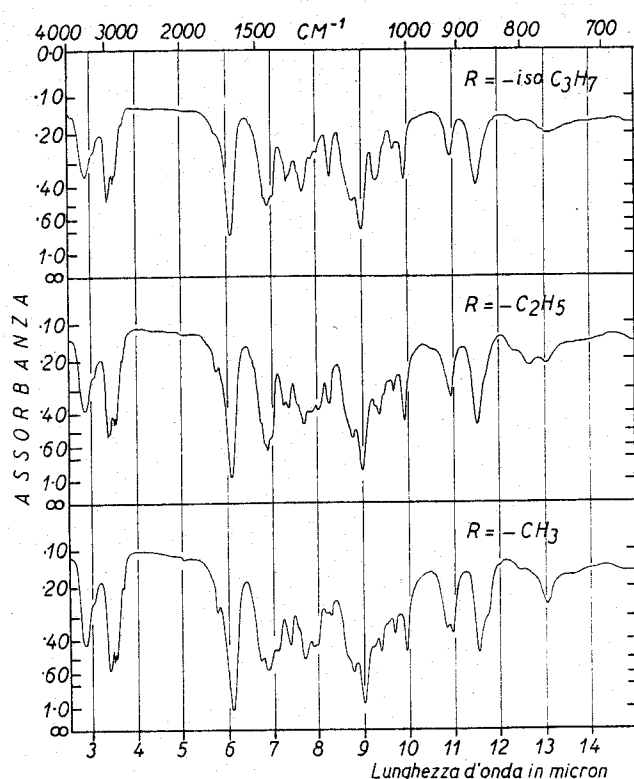
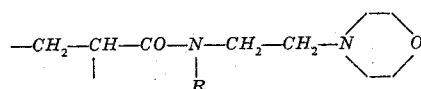


Fig. 3 - Spettri I.R. di poliaccrilammidi aventi unità strutturali di formula generale



aventi struttura stereoregolare. E' però da osservare che spettri dello stesso tipo sono stati frequentemente rilevati in polimeri stereoregolari aventi struttura smettica.

Nel nostro caso, la presenza di un sostituito laterale di notevole ingombro e dotato di libertà conformazionali, potrebbe ostacolare il raggiungimento di una struttura cristallina sufficientemente regolare. Il fatto che per ricottura non si osserva un apprezzabile miglioramento della cristallinità ai raggi X non conferma la seconda ipotesi. E' inoltre da tener presente che molti polimeri stereoregolari grezzi, ad es. polipropilene (*) ed anche il polipropilenoossido (**) ottenuto per polimerizzazione di monomero otticamente attivo, contengono delle frazioni a minore cristallinità con sequenze testa-testa-coda-coda; ciò può far attribuire ad altre cause il difetto di cristallinità anche nel nostro caso.

Non si hanno elementi per stabilire se la stereoregolarità connessa con tali ordinamenti sia di tipo isotattico o sindiotattico.

5) Proprietà dei polimeri.

Le poli-N-alcil-N-β(4-morfolin)etil-acrilammidi da noi ottenute si presentano come polveri bianche, facilmente elettrizzabili.

Nella fig. 3 sono riportati gli spettri I.R. eseguiti su campioni tipici ottenuti per via radicalica come indicato nella parte sperimentale. Gli spettri dei corrispondenti polimeri ottenuti con litio alchili non presentano differenze facilmente rilevabili.

Tutti i polimeri, amorfi o paracristallini, ora descritti, sono facilmente solubili in acqua, indipendentemente dal loro peso molecolare.

Le soluzioni acquose, ottenute a temperatura ambiente, tendono ad intorbidarsi per riscaldamento attorno agli 80-90°C, ma per raffreddamento la fase separata si ridiscioglie. In soluzione tali polimeri si comportano come polibasi; precipitano per interazione con poliacidi (ad es. con acido poliacrilico), e con acido perclorico o picrico. La loro resistenza all'idrolisi è notevole e non sono apparentemente decomposti per trattamento con HCl conc. oppure con H₂SO₄ al 40% all'ebollizione.

Alcune loro proprietà possono variare notevolmente a seconda delle condizioni di ottenimento. Nel caso in cui R è metile o isopropile si nota, per es., che i polimeri ottenuti per via anionica non sono solubili, o sono soltanto parzialmente solubili, in diversi solventi che invece sciolgono facilmente i corrispondenti polimeri radicalici. La tabella 1 è indicativa in proposito: per ogni polimero la riga a) corrisponde ad un campione amorfo radicalico, ottenuto come indicato nella parte sperimentale, e la riga c) ad un campione tipico ottenuto con litio butile a -78°C in toluene.

Alcune delle soluzioni di polimeri paracristallini non sono risultate stabili per lungo tempo e parte della fase disciolta si separava dopo alcuni giorni.

Nella tabella 2 sono riportati alcuni dati riguardanti il comportamento all'estrazione con acetato d'etile a temperatura ambiente di due campioni di poli-N-isopropil-N-β(4-morfolin)etil-acrilammide paracristallina, prima e dopo trattamento con n-eptano all'ebollizione.

L'ebollizione in n-eptano per alcune ore, pur non estraendo polimero, aumenta la percentuale di polimero che non è in grado di passare in soluzione nell'acetato d'etile a temperatura ambiente. Non si è potuto tuttavia stabilire una relazione quantitativa fra cristallinità e solubilità, in quanto gli spettrogrammi ai raggi X delle frazioni e dei polimeri interi apparivano sostanzialmente simili. Una certa differenza si osservava nei pesi molecolari, che nel residuo erano sensibilmente superiori.

In capillari per punti di fusione si sono stimati, per campioni tipici amorfi e paracristallini, gli intervalli di rammollimento indicati nella tabella 1, nella prima colonna. Data l'assenza di una netta cristallinità, non è stato possibile determinare una temperatura di fusione significativa per i polimeri anionici.

Dai dati di rammollimento della tabella 1 si vede una significativa differenza tra polimeri radicalici e corrispondenti polimeri anionici, aventi peso molecolare paragonabile, come risulta dai dati di viscosità intrinseca.

PARTE SPERIMENTALE

a) N-etil-N-β(4 morfolin)etil-acrilammide.

Grammi 14,7 (13,5 cm³) di cloruro dell'acido acrilico vengono sciolti in 250 cm³ di benzene seccato su CaH₂, e la soluzione viene raffreddata a 3 ÷ 4°C mediante un bagno a ghiaccio. Si aggiunge quindi goccia a goc-

cia sotto agitazione una miscela di 25,5 g di *N*-etil-*N*-β(4 morfolin)etilammina e 18 g di trietilammina, mantenendo la temperatura al di sotto di 5°C. Terminata l'aggiunta si agita per 2 ore a freddo, quindi si filtra, si lava con Na_2CO_3 15%, si riestrangono le acque di lavaggio con CHCl_3 che si unisce alla soluzione benzenica. Si secca su K_2CO_3 o Na_2SO_4 , si evapora e si distilla il residuo raccogliendo la frazione che passa fra 130 e 135°C/0,4 mm Hg.

Resa 22 g (65%)

$n_D^{20} = 1,5002 \pm 1$

Analisi:

calc. per $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ C 62,27%; H 9,49%; N 13,20%
trovato C 62,61%; H 9,56%; N 13,18%

b) *N*-metil-*N*-β(4 morfolin)etil-acrilammide.

Si opera esattamente come nel caso precedente, partendo da 12,4 g (11,7 cm³) di cloruro dell'acido acrilico, 16,4 g di *N*-metil-*N*-β(4 morfolin)etilammina e 15 g di trietilammina. Si raccoglie la frazione che distilla a 124-125°C/0,3 mm Hg.

Resa 15,1 g (67%)

$n_D^{20} = 1,4989 \pm 1$

Analisi:

calc. per $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ N 14,13%
trovato N 14,30%

c) *N*-isopropil-*N*-β(4 morfolin)etil-acrilammide.

Si opera come nei casi precedenti, partendo da 19,3 g (18 cm³) di cloruro dell'acido acrilico, 37 g di *N*-isopropil-*N*-β(4 morfolin)etilammina e 23,8 g di trietilammina. Si raccoglie la frazione che distilla fra 142 e 144°C/1 mm Hg.

Resa 33,5 g (69%)

$n_D^{20} = 1,4973 \pm 1$

Analisi:

calc. per $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ N 12,38%
trovato N 12,54%

d) Poli-*N*-etil-*N*-β(4 morfolin)etil-acrilammide atattica.

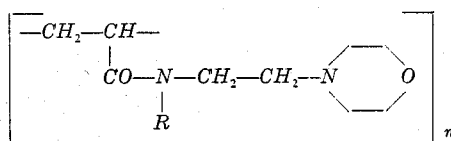
In una fiala della capacità di 20 cm³ si pongono 15 g di *N*-etil-*N*-β(4 morfolin)etil-acrilammide e 0,1 g di azobisisobutirronitrile. Si opera ripetutamente con vuoto ed immissioni di azoto ed infine si salda la fiala in atmosfera di azoto lasciandola poi in un bagno termostatico a 60°C per 24 h. Il grezzo di reazione, vetrificato, viene quindi disciolto in CHCl_3 e riprecipitato in eccesso di *n*-eptano a dare 4,8 g (96%) di polimero avente $[\eta]$ in CHCl_3 a 30°C pari a 0,26 (100 cm³/g).

e) Poli-*N*-metil-*N*-β(4 morfolin)etil-acrilammide atattica.

Si opera esattamente come nel caso precedente; il polimero si ottiene con resa simile ed ha $[\eta]$ in CHCl_3 a 30°C pari a 0,25 (100 cm³/g).

TABELLA 1

Comportamento verso alcuni solventi a temperatura ambiente di poliacrilammidi amorfe e paracrystalline aventi formula generale



R		Temp. rammollimento, °C	$[\eta]$ in CHCl_3 a 30°C in cm ³ /g	Solvente										
				H_2O	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 95%	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	CHCl_3	acetone	acetato d'etile	etere dietilico	piridina	benzene	<i>n</i> -eptano
---CH_3	a)	65-75	0,25	+	+	+	+	+	+	+	—	+	+	—
	c)	175-190	0,18	+	≠	≠	≠	+	—	≠	—	+	≠	—
$\text{---C}_2\text{H}_5$	a)	70-80	0,26	+	+	+	+	+	+	+	○	+	+	—
	c)	125-135	0,30	+	+	+	+	+	+	+	○	+	+	—
$\text{---i-C}_3\text{H}_7$	a)	102-110	0,39	+	+	+	+	+	+	+	—	+	+	—
	c)	> 300	0,31	+	≠	≠	≠	+	≠	≠	—	+	+	—

+ = solubile; ○ = rigonfiabile; — = insolubile; ≠ = parzialmente solubile.

N.B. Per ogni tipo di polimero la riga a) si riferisce ad un campione tipico amorfo di origine radicalica, e la riga c) ad un campione tipico paracrystallino ottenuto per polimerizzazione anionica con litio butile come iniziatore, in soluzione di toluene, a —78°C.

TABELLA 2

Comportamento di due campioni di poli-N-isopropil-N- β (4 morfolin)etil-acrilammide nei confronti dell'acetato di etile, prima e dopo trattamento con n-eptano bollente.

	Percentuale di polimero insolubile in acetato d'etile a temperatura ambiente (*)	
	campione non trattato	campione sospeso per 5 h in n-eptano bollente
1) Campione ottenuto a -78°C con iniziatore litio butile, in soluzione di toluene	56,5	65,0
2) Campione ottenuto a -78°C con iniziatore litio butile, in soluzione di n-eptano	15,5	30,8

(*) Prove eseguite trattando sotto agitazione per 2 h a 20°C 0,1 g di polimero con 5 cm³ di acetato d'etile e separando la parte indisciolta.

f) Poli-N-isopropil-N- β (4 morfolin)etil-acrilammide atattica.

Si opera come nei casi precedenti. Resa simile. Il polimero ha $[\eta]$ in CHCl_3 a 30°C pari a 0,39 (100 cm³/g).

g) Poli-N-isopropil-N- β (4 morfolin)etil-acrilammide parzialmente stereoregolare.

A una soluzione di 5 g di N-isopropil-N- β (4 morfolin)etil-acrilammide in 50 cm³ di toluene anidro, si aggiunge sotto azoto il 2% in peso di litio butile (come soluzione al 15% in esano) e si lascia per 4 ore a -78°C . Si diluisce quindi con alcool isopropilico, si versa in eptano il grezzo di reazione, si filtra, si scioglie in CHCl_3 e si riprecipita in eccesso di n-eptano. Si ottengono 3,2 g (64%) di polimero avente $[\eta]$ in CHCl_3 a 30°C pari a 0,315 (100 cm³/g).

h) Poli-N-metil-N- β (4 morfolin)etil-acrilammide parzialmente stereoregolare.

Si opera in modo identico. Il polimero che si ottiene con resa analoga ha $[\eta]$ in CHCl_3 a 30°C pari a 0,18 (100 cm³/g).

i) Poli-N-etil-N- β (4 morfolin)etil-acrilammide parzialmente stereoregolare.

Si opera come nei casi precedenti. Resa simile. Il polimero ha $[\eta]$ in CHCl_3 pari a 0,30 (100 cm³/g).

Risultati molto simili a quelli ottenuti con litio butile si ottengono usando come iniziatore il bromuro di fenilmagnesio. Altri composti di GRIGNARD, quali bromuro di metil- o etil-magnesio, sembrano fornire risultati meno buoni.

Istituto di Chimica industriale del Politecnico; Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole del C.N.R. - Sez. 1^a, Milano.

F. DANUSSO, P. FERRUTI,
G. PERUZZO, G. NATTA

BIBLIOGRAFIA

- (1) M. A. MARCHISIO, E. VIGLIANI, B. PERNIS, P. FERRUTI, *Med. Lav.* 56, 8 (1965).
- (2) G. NATTA, E. VIGLIANI, F. DANUSSO, B. PERNIS, P. FERRUTI, M. A. MARCHISIO, *Atti Accad. Naz. Lincei, Rendiconti Classe Sci. Mat. Fis. Nat.* (in pubblicazione).
- (3) HERMAN A. BRUSON, *Brev. U.S.A.* n. 2.649.438; *C.A.* 47, 10863 g, 1953.
- (4) CIBA LTD (A. MAEDER, W. FISCH, O. ERNST, H. ZUMSTEIN), *Brev. Germ.* n. 1.106.492; *C.A.* 58, 14219 h, 1963.
- (5) G. H. STEMPER JR, R. P. CROSS, R. P. MARIELLA, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 2299 (1950).
- (6) P. S. WADIA, T. C. ASTHANA, N. ANAND, M. L. DHOR, *J. Sci. Ind. Research (India)* 17 B, 11 (1958); *C.A.* 52, 14547 g, 1958.
- (7) K. BUTLER, P. R. THOMAS, G. J. TYLER, *J. Polymer Sci.* 48, 357 (1960).
- (8) G. NATTA, A. VALVASSORI, F. CIAMPPELLI, *J. Polymer Sci. A* 3, 1 (1965).
- (9) C. C. PRICE, R. SPECTOR, A. L. TUMOLO: comunicazione privata (lavoro in corso di pubblicazione).

Ricevuto il 31 marzo 1966.

Sintesi di alcune poliacrilammidi *N,N*-disostituite di natura basica e di diversa struttura sterica

Vengono preparati polimeri di acrilammidi *N,N*-disostituite, nelle quali il primo sostituito è il gruppo metilico, etilico o *isopropilico*, ed il secondo sostituito il gruppo β (4-morfolin) etilico.

Per polimerizzazione radicalica dei rispettivi monomeri con usuali iniziatori si ottengono alti polimeri amorfi (attatici). I monomeri polimerizzano anche con litio alchili o composti di GRIGNARD, dando polimeri nei quali si può rilevare una certa sia pur limitata stereoregolarità; e ciò nonostante contengano la funzione amminica terziaria la cui presenza nel mezzo di reazione è stata riconosciuta da altri Autori controindicata per la polimerizzazione anionica stereospecifica di acrilammidi *N,N*-dialchil sostituite.

I polimeri ottenuti sono in ogni caso solubili in acqua; la loro solubilità in solventi organici dipende sensibilmente dalla presenza o meno della stereoregolarità.

F. Danusso, P. Ferruti, G. Peruzzo, G. Natta

Synthèse de quelques polyacrylamides *N,N*-disubstituées amorphes et cristallines ayant un caractère basique

Des polymères ont été préparés de certaines acrylamides *N,N*-disubstituées, dans lesquelles le premier substituant est le groupe méthyle, éthyle ou *isopropyle* et le second le groupe β (4-morpholine)éthyle. Par la polymérisation radicalaire de ces monomères, au moyen d'initiateurs usuels, on obtient de hauts polymères atactiques. Les mêmes monomères polymérisent aussi avec des lithium alcoyles ou des composés de GRIGNARD et donnent lieu à des polymères stéréoréguliers. Cela arrive même s'ils contiennent la fonction aminique tertiaire, dont la présence dans le milieu de réaction a été reconnue nuisible à la polymérisation anionique stéréospécifique de *N,N*-dialcoyle-acrylamides.

Les polymères obtenus sont en tout cas solubles dans l'eau; leur solubilité dans les solvants organiques dépend sensiblement du type d'alcoyle *N*-substitué et du degré de stéréospécificité de la synthèse.

F. Danusso, P. Ferruti, G. Peruzzo, G. Natta

Synthesis of Some Amorphous and Crystalline *N,N*-Disubstituted Poly-Acrylamides of Basic Character

Polymers are prepared of some *N,N*-disubstituted acrylamides, in which the first substituent is the methyl, ethyl or *isopropyl* group, and the second one is the β (4-morpholine) ethyl group. By radical polymerization of these monomers with usual initiators, atactic high polymers are obtained. The monomers polymerize also with lithium alkyls or GRIGNARD's reagents, yielding stereoregular polymers. This occurs even if they contain the tertiary amine function, whose presence in reaction medium was recognized by other AA. to prevent stereospecific anionic polymerization of *N,N*-dialkyl acrylamides.

The polymers obtained are in any case water soluble; their solubility in organic solvents noticeably depends on the type *N*-alkyl substituent and on the degree of stereospecificity of the synthesis.

F. Danusso, P. Ferruti, G. Peruzzo, G. Natta

Synthese einiger *N,N*-disubstituierter Polyacrylamide basischer Natur und von unterschiedlicher sterischer Struktur

Es handelt sich um die Herstellung von Polymeren aus *N,N*-disubstituierten Acrylamiden, in denen die erste Ersetzende eine Methyl-, Äthyl- oder *Isopropylgruppe* ist und die zweite Ersetzende die Äthyl-beta (4-morfolin)- Gruppe ist.

Durch radikalische Polymerisation der entsprechenden Monomere mit gewöhnlichen Initiatoren erhält man amorphe (ataktische) Hochpolymere. Die Monomere polymerisieren auch mit Alkylolithium oder GRIGNARD-Verbindungen; das Ergebnis sind Polymere mit einer gewissen, wenn auch begrenzten Stereoregularität. Trotzdem enthalten sie die aminische Tertiärfunktion, deren Gegenwart im Reaktionsmittel von anderen Verfassern als negativ für die anionische, stereospezifische Polymerisation von *N,N*-dialkylsubstituierten Acrylamiden erkannt wurde.

Die erhaltenen Polymere sind auf jeden Fall wasserlöslich; ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln hängt fühlbar von der Gegenwart der Stereoregularität ab.

F. Danusso, P. Ferruti, G. Peruzzo, G. Natta