

КОМПЛЕКСЫ АМИНОВ С НЕКОТОРЫМИ БРОМНИТРОФЕНОЛАМИ И ИХ БАКТЕРИЦИДНЫЕ СВОЙСТВА

И. М. БОРТОВОЙ, Г. Л. РЫЖОВА, Л. И. ПОТЕХИНА

(Представлено проф. докт. хим. наук Б. В. Троновым)

Комплексы аминов с нитрофенолами приобретают все более важное практическое значение. Так, например, пикрат бутезина нашел применение в медицине [1], комплекс бензиламина с 2,4-динитро-6-метилфенолом предложен в качестве инсектицида [8], а соединения тринитрофенола широко используются в органическом анализе для идентификации по точкам плавления [2].

Значительный интерес представляет применение комплексных соединений в качестве бактерицидов, однако в этом направлении они мало изучены.

В настоящей работе описываются некоторые новые комплексы аминов с 2-бром-4-нитрофенолом и 2,6-дибром-4-нитрофенолом, полученные с целью выяснить влияние комплексообразования на бактерицидные свойства.

Комплексы синтезировались обычным методом. Полученные соединения (табл. 1) представляют собой кристаллические вещества, окрашенные от светло-желтого до ярко-желтого цвета.

Таблица 1

№ №	Комплексное соединение	Состав	% азота	
			найдено	вычислено
1.	альфа-Нафтиламин + 2-бром-4-нитрофенол	1:2	6,51 и 6,55	7,25
2.	бета-Нафтиламин + 2,4-нитрофенол	1:2	6,73 и 7,12	7,25
3.	-Бензидин + 2-бром-4-нитрофенол	1:2	8,93 и 8,60	9,03
4.	пара-Фенидиамин + 2-бром-4-нитрофенол	1:2	9,62 и 9,77	10,29
5.	орто-Анизидин + 2-бром-4-нитрофенол	1:1	7,93 и 7,80	8,20
6.	пара-Анизидин + 2-бром-4-нитрофенол	1:1	8,02 и 7,70	8,20
7.	Пиридин + 2-бром-4-нитрофенол	1:1	8,98 и 9,80	9,43
8.	альфа-Нафтиламин + 2,6-дибром-4-нитрофенол	1:1	5,20 и 6,42	6,33
9.	бета-Нафтиламин + 2,6-дибром-4-нитрофенол	1:1	5,90 и 6,62	6,33
10.	Бензидин + 2,6-дибром-4-нитрофенол	1:2	7,60 и 7,77	7,19
11.	орто-Анизидин + 2,6-дибром-4-нитрофенол	1:1	6,95 и 6,80	6,66
12.	пара-Анизидин + 2,6-дибром-4-нитрофенол	1:1	6,78 и 6,42	6,66
13.	пиридин + 2,6-дибром-4-нитрофенол	1:1	7,68 и 7,57	7,43
14.	хинолин + 2,6-дибром-4-нитрофенол	1:1	3,23 и 6,42	6,57
15.	бутиламин + 2,6-дибром-4-нитрофенол	1:1	7,90 и 7,89	7,57
16.	бензиламин + 2,6-дибром-4-нитрофенол	1:1	7,10 и 7,30	7,18
17.	трибензиламин + 2,6-дибром-4-нитрофенол	1:1	5,22 и 5,60	5,79

Такая окраска указывает, что бромнитрофенолы вступили в реакцию с аминами в хиноидной форме (ациформе).

Синтезированные соединения испытывались на бактерицидное действие. Результаты испытаний (см. табл. 2) показывают, что комплексы аминов с 2,6-дибром-4-нитрофенолом активнее, чем с 2-бром-4-нитрофенолом. По антибактериальному действию соединения располагаются в следующий ряд: комплексы пиридина, пара-анизидина, хинолина, орто-анизидина, нафтиламинов, трибензиламина. Как видно из приведенных данных, бактерицидные свойства комплекса зависят как от состава и строения амина, так и фенола. Вместе с тем, на активность соединения значительное влияние оказывает комплексообразование.

Как видно из табл. 2, комплексы чаще обладают более сильным действием, чем отдельные компоненты.

Экспериментальная часть

Синтез исходных веществ

Бензиламин получен из хлористого бензила и мочевины [3]. Альфа и бета-нафтиламины, бензидин, фенилендиамин, орто-и пара-анизидины, пиридин, хинолин и трибензиламин взяты в готовом виде и очищались перегонкой или перекристаллизацией.

2-бром-4-нитрофенол получен бромированием пара-нитрофенола с помощью диоксандибромидом [4].

2,6-дибром-4-нитрофенол получался бромированием пара-нитрофенола в уксуснокислой среде [5].

Получение комплексных соединений

Комплексы получались чаще всего путем сливания насыщенных бензольных растворов исходных веществ. Продукты взаимодействия выделялись, перекристаллизовывались, затем анализировались на азот по модифицированному методу Кьельдаля [6]. Ниже приводится краткое описание полученных соединений. Состав и данные анализа указаны в табл. 1

Комплекс альфа-нафтиламина с 2-бром-4-нитрофенолом

Кристаллы желто-зеленого цвета, с т. пл. 122—123°. Перекристаллизовывается из разбавленного спирта (2:1). Хорошо растворяется в спирте, хлороформе, диоксане. Плохо растворяется в бензоле и воде.

Комплекс бета-нафтиламина с 2-бром-4-нитрофенолом

Светло-желтые иглы с т. пл. 157—158°. Перекристаллизовывается из бензола. Растворяется в эфире, ацетоне, хлороформе. Плохо растворяется в разбавленном спирте (1:1) и воде.

Комплекс бензидина с 2-бром-4-нитрофенолом

Желтые блестящие кристаллы с т. пл. 145—147°. Перекристаллизовывается из бензола. Вещество хорошо растворяется в спирте, эфире и ацетоне. Плохо растворяется в хлороформе и воде.

Комплекс пара-фенилендиамина с 2-бром-4-нитрофенолом

Зеленовато-желтые кристаллы, которые после перекристаллизации из бензола плавятся при 172° (с разложением). Соединение растворяется в метиловом и этиловом спирте, плохо растворяется в ацетоне, хлороформе и воде.

Комплекс орто-анизидина с 2-бром-4-нитрофенолом

Выделен из избытка орто-анизидина. Желтые кристаллы с т. пл. 59—60°. Растворяется в спирте, эфире, бензоле, ацетоне, четыреххлористом углероде. Плохо растворяется в воде.

Комплекс бета-нафтиламина с
2-бром-4-нитрофенолом

Получен при сливании насыщенных водноспиртовых (1:1) растворов компонентов. Желтые иглы с т. пл. 88—89°. Растворяется в спирте, эфире, бензоле и ацетоне, плохо растворяется в воде.

Комплекс пиридина с 2-бром-4-нитрофенолом

Тонкие желтые иглы с т. пл. 81—82°. Перекристаллизовывается из бензола. Растворяется в спирте, эфире, ацетоне, бензоле. Хуже растворяется в воде и не растворяется в хлороформе.

Комплекс альфа-нафтиламина
с 2,6-дибром-4-нитрофенолом

Ярко-желтые кристаллы с т. пл. 142—143°. Перекристаллизовывается из бензина. Растворяется в хлороформе, эфире, ацетоне, плохо растворяется в воде.

Комплекс бета-нафтиламина с
2,6-дибром-4-нитрофенолом

Длинные кристаллы ярко-желтого цвета с т. пл. 161—161,5°. Перекристаллизовывается из бензина. Хорошо растворяется в эфире, ацетоне, бензоле, хлороформе. Плохо растворяется в воде.

Комплекс бензидина с
2,6-дибром-4-нитрофенолом

Желтые кристаллы с оранжевым оттенком. Температура плавления 177,5—178,5°. Растворяется в метиловом и этиловом спирте, бензоле, плохо растворяется в воде.

Комплекс орто-анизидина с 2,6-дибром-4-нитрофенолом. Получен из избытка о-анизидина. Светло-желтые иглы с т. пл. 143—144°. Перекристаллизовывается из бензола. Хорошо растворяется в ацетоне, эфире, хлороформе, хуже растворяется в бензоле, плохо в бензине и воде.

Комплекс пара-анизидина с 2,6-дибром-4-нитрофенолом. Светло-желтые кристаллы с т. пл. 168—169°. Вещество плохо растворяется в бензоле, бензине и воде.

Комплекс пиридина с 2,6-дибром-4-нитрофенолом. Кристаллы светло-желтого цвета с т. пл. 136—137°. Хорошо растворяются в ацетоне, хлороформе, бензоле. Хуже растворяются в воде и бензине.

Комплекс хинолина с 2,6-дибром-4-нитрофенолом. Ярко-желтые с оранжевым оттенком кристаллы плавящиеся при 146—147°. Вещество хорошо растворяется в ацетоне, эфире, хлороформе. Хуже растворяется в бензине и воде.

Комплекс бутиламина с 2,6-дибром-4-нитрофенолом. Выделен из избытка бутиламина. Кристаллы (кубики под микроскопом) ярко-желтого цвета с т. пл. 157—158°. Хорошо растворяется в спирте и ацетоне, плохо растворяется в бензоле, хлороформе и воде.

Комплекс бензиламина с 2,6-дибром-4-нитрофенолом. Кристаллы желтого цвета с т. пл. 192—193° (частичная возгонка начинается с 184°). Соединение плохо растворяется в бензоле, бензине и хлороформе. Лучше растворяется в ацетоне и воде.

Комплекс трибензиламина с 2,6-дибром-4-нитрофенолом. Ярко-желтые кристаллы с т. пл. 137—138°. Перекристаллизовывается из бензина. Растворяется в бензоле, ацетоне, эфире и хлороформе. Плохо растворяется в воде.

Микробиологическое исследование

Бактерицидное действие определялось суспензионным методом с посевом кишечной палочки в мясопептонный бульон. Фенолоустойчивость штамма составляла 20 мин. в растворе фенола 1:90.

Устанавливался не фенольный коэффициент, а действующая концентрация и время действия [7, 9]. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

№	Вещества	Концент- рация в %	Раство- ритель	Экспозиция	
				20 м	40 м
1.	альфа-Нафтиламин + 2-бром-4-нитро- фенол	0,133	Этанол 20% + 0,25% — — ОП—7	—	—
2.	бета-Нафтиламин + 2-бром-4-нитро- фенол	0,13	Метанол 30% —	—	—
3.	Бензидин + 2-бром-4-нитрофенол	0,20	Ацетон 10% —	—	—
4.	Фенилендиамин + 2-бром-4-нитро- фенол	2,0	Этанол 20% — + 0,25% ОП—7	—	—
5.	орто-Анизидин + 2-бром-4-нитро- фенол	0,183	«	+	+
6.	пара-Анизидин + 2-бром-4-нитро- фенол	0,154	«	+(—)	+
7.	пиридин + 2-бром-4-нитрофенол	0,127	«	+	+
8.	альфа-Нафтиламин + 2,6-дибром-4-нитро- рофенол	0,121	Этанол 25% — + 0,25% ОП—7	—	—
9.	бета-Нафтиламин + 2,6-дибром-4-нитро- фенол	0,122	«	+	+
10.	бензидин + 2,6-дибром-4-нитрофенол	0,169	«	—	+
11.	орто-Анизидин + 2,6-дибром-4- -нитрофенол	0,163	Этанол 25% — + 0,25% ОП—7	—	+
12.	пара-Анизидин + 2,6-дибром-4-нитрофенол	0,123	«	+	+
13.	Пиридин + 2,6-дибром-4-нитрофенол	0,094	«	+	+
14.	Хинолин + 2,6-дибром-4-нитрофенол	0,14	«	+	+
15.	Бутиламин + 2,6-дибром-4-нитрофенол	0,612	«	—	+
16.	Трибензиламин + 2,6-дибром-4-ни- трофенол	0,145	«	—	+
	альфа-Нафтиламин	0,5	«	+	+
	бета-Нафтиламин	0,493	«	—	—
	бензидин	0,43	«	—	—
	пара-Фенилендиамин	2	«	—	—
	орто-Анизидин	0,5	«	—	+
	пара-Анизидин	1	«	—	—
	Пиридин	1	«	—	—
	Хинолин	2	«	—	—
	2-бром-4-нитрофенол	0,5	«	—	+
	2,6-дибром-4-нитрофенол	0,25	«	—	—

ОБОЗНАЧЕНИЯ: плюс (+) обозначает отсутствие роста тест-организма (т. е. наличие бактерицидного действия); минус (—) обозначает наличие роста тест-организма; плюс и минус (+) — наличие роста кишечной палочки в одной повторности и отсутствие роста в другой повторности.

Выводы

1. Получено 17 неописанных в литературе комплексных соединений и определено их бактерицидное действие.

2. Показано, что комплексообразование иногда усиливает действие соединения, а иногда ослабляет.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дженкинс Г. и Хартунг У. Химия органических лекарственных препаратов. И. Л., Москва, стр. 381, 1949.
 2. Джонсон В. С., Шеннан Р. Д., Рид Р. А. Органические реактивы для органического анализа, И. Л. 1948.
 3. Коган А. И. ЖПХ, в. 5, 558, 1953.
 4. Яновская Л. А., Терентьев А. П. и Беленький Л. П. ЖОХ, в. 9, 1594, 1952.
 5. Синтезы органических препаратов. Сб. 4. И. Л. Москва, стр. 37, 1936.
 6. Ластовский Р. П. Технический анализ в производстве промежуточных продуктов и красителей. Госхимиздат, стр. 73, 1949.
 7. Вашков В. И., Сухарева Н. Д. и Чадова Е. К. ЖМЭИ, № 3, 100, 1947.
 8. A. Abbey — Chem. Abstr. 42, 1702 (1948). E. P. 593, 331, 1947.
 9. O. Rahn — Injury and death of bacteria by chemical agents, 1945.
-