

植物刺激剂的化学



郭 奇 珍 編
农 业 出 版 社

植物对盐渍的生理

● 考 點 分 析

植物刺激剂的化学

郭奇珍編

农业出版社

植物刺激剂的化学

郭奇珍 編

农业出版社 出版

北京老鐘司一號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第 106 号)

新华书店北京发行所发行 各地新华书店經售

北京市印刷一厂印刷裝訂

統一書号 16144.1049

1962 年 11 月上海制型

1962 年 12 月初版

1962 年 12 月北京第一次印刷

印数 1—2,300 册

开本 787×1092 毫米

三十二分之一

字数 125 千字

印張 五又十六分之十一

定价 (9) 六角一分

目 录

一、緒 言	5
1. 植物生长素与植物生长刺激剂的意义	5
2. 植物生长素和植物刺激剂的化学发展簡史	6
二、植物生长素和生长刺激剂的特性	14
三、植物生长刺激剂的化学	20
1. 脂环类的羧酸衍生物	20
2. 芳香族羧酸衍生物	23
<一>苯甲酸衍生物(附2,3,5-三碘苯甲酸的合成法)	23
<二>苯乙酸类化合物	29
<三>其他芳香烷基羧酸类	31
<四>萘乙酸及其衍生物(附 α -萘乙酸的合成及其分析法)	31
<五>多联环芳香羧酸	46
3. 芳氧基羧酸类化合物	46
<一>苯氧羧酸类	46
<二>苯氧羧酸的生理作用与化学结构的关系	50
<三>苯氧乙酸的生理作用历程	54
<四>卤代苯氧乙酸类化合物的合成	58
2,4-D; 2,4,5-T; 2M-4X 与对-碘苯氧乙酸	
(附 2,4-D, 2,4,5-T 的分析法)	
<五>萘氧乙酸类	74
4. 胺类化合物	75
5. 酰胺与酰胺类化合物(附 MH 的合成法)	78
6. 脲酯类化合物(附 IPC 与 CIPC 的合成及其分析法)	82
7. 吲哚羧酸类及其衍生物和类似物(附 吲哚乙酸与吲哚丁酸的合成法)	89

8. 其他 (CMU, Amizole, Endothal)	100
四、刺激剂的生理活性与分子结构关系的理论	104
五、有关植物刺激剂生理作用的学说	109
六、植物刺激剂的应用	113
1. 促进植物生根	113
2. 防止落花、落果与落叶	114
3. 提高农作物的产量, 并获得无子果实	117
4. 促进果实成熟	118
5. 抑制抽芽, 延长贮藏期	118
6. 化学除茅	119
七、赤霉素	122
1. 发展简史	122
2. 赤霉素的化学	124
3. 赤霉素对植物的生理效应	141
4. 赤霉素的应用	144
5. 赤霉素的毒性	146
6. 赤霉素的产生(附土法生产赤霉素)	146
7. 赤霉素的定量法	151
(a) 化学的定量法	151
(b) 生物学的定量法	151
八、激动素	153
九、胡敏酸	157
参考文献	160
附 录	168
表 1. α -萘乙酸在农业上的应用	168
表 2. 2,4-D 在农业上的用途	170
2,4-D 的配制方法和使用时应注意的事项	171
表 3. 几种重要的有机除茅剂及其用途	174
表 4. 赤霉素在农业上的应用(实例)	178

一、緒 言

1. 植物生长素与植物生长刺激剂的意义

在植物生长与发育的过程中,可分为各个不同的阶段;每一阶段对外界环境具有不同的要求,同时也具有不同的新陈代谢类型。植物在新陈代谢过程中,不但合成了許多构成自身的营养物质,同时也产生了一些数量很少,但与生长发育很有密切关系的生长素。它是植物生长和正常生活中不可缺少的物质。生长素的多少,对于植物生长的快慢是有着密切关系的。它的主要作用是促进植物細胞的生长、組織的分化和成熟細胞的再生,所以称它为“生长素”或“刺激素”。

在植物体中所含的生长素,实在是太少了。例如在700万个玉米幼苗的頂芽中,才含有千分之一克的生长素。因此在农业生产实践上,大多数是用人工合成的化学物质。这些物质具有和生长素类似的刺激作用或抑制作用,所以我們把这类物质叫做“生长刺激剂”。目前我国已經大量生产的生长刺激剂:如 2,4-D(2,4-二氯苯氧乙酸); α -萘乙酸;植物青春素(順丁烯二酰肼,即 MH);赤霉素;2,4,5-T(2,4,5-三氯苯氧乙酸)等。現在农村中普遍使用的是 α -萘乙酸,根据报导,每亩水稻施用一克的 α -萘乙酸鈉有增产作用,对落花生也能增产,对甘蔗能使植株比对照株加长,对棉花能增加棉株結鈴数和提高产量,对果树能减少落果。2,4-D 在低濃度(0.0001~

0.0002%) 时, 对棉花和水稻都有增产作用。近年来, 华北一些农场都证明用 2, 4-D 来防止贮藏蔬菜落叶的现象, 得到很好的效果。2, 4-D 在高浓度(0.1%) 时能杀死杂草(对阔叶植物特别有效)。植物生长刺激剂的作用和效果还有很多, 在本书中我们将作较详细的介绍。

由于植物刺激剂在提高单位面积产量与绿化祖国起了极其显著的作用, 目前广大的农村也都迫切需要大量的、而具有高效能的植物生长刺激剂, 因此我们来研究这门科学对农业的丰产就具有特别重大的意义。

植物生长刺激剂是一门尖端科学, 它介于植物生理与化学之间, 目前许多理论还很不成熟, 有待于进一步去研究。

2. 植物生长素和植物刺激剂的化学发展简史^[1]

1909—1910 年, H. Fitting 研究兰花花粉, 发现能使子房肿大, 所含有效物质可以用水溶出, 水溶液能发生同样的生理作用。

1925—1934 年, Van der Lek 发现有芽苞或幼叶的存在使木质插枝易于生根, 似乎芽苞或幼叶中含有生根物质。

1934 年, F. W. Went 肯定有生根物质的存在, 并名之为“rhizocauline”, 他与 K. V. Thimann 测定了各种植物或动物来源物质中的 rhizocauline 的含量。

1934 年, F. Laibach 和他的共同工作者用人尿浓缩物和花粉抽出物与羊毛脂混合制成膏剂, 涂在植物枝干上使它生根。

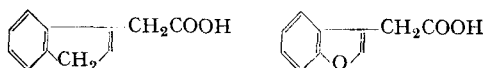
1934 年, F. Kögl 和他的共同工作者分离出三种生长素均为纯粹有机化合物: 其中之一名“异生长素”, 经证明是 3-吲哚乙酸(即 3-氮茛乙酸)为化学上已知的。这是对生长素的

化学研究工作的开始。

1935 年, A. E. Hitchcock 发现除 3-吲哚乙酸外, 3-吲哚丙酸, 肉桂酸和苯丙酸都有活性。

1935 年, P. W. Zimmerman 和 F. Wilcoxon 发现八种新的有机化合物都有对植物的这种特殊影响。它们是: (i) α -萘乙酸, (ii) β -萘乙酸, (iii) 苯乙酸, (iv) 吲哚丁酸, (v) 5-茛乙酸, (vi) 茛乙酸, (vii) 蒽乙酸, (viii) 萘乙腈。

1935 年, K. W. Thimann 发现 3-茛基乙酸和苯駢呋喃-3-乙酸都有活性, 而后者较小。



1935 年, A. J. Haugen-Smit 和 F. W. Went 增加了吲哚丙酮酸。

1936 年, Zimmerman, Hitchcock 和 Wilcoxon 增加了九种酯。这是很有意义的。酯易于挥发, 如在温室中应用, 只要在炉上一烘, 用风扇一扇, 就可以使满屋植物都受到影响。

1937 年, Zimmerman 和 Hitchcock 继续对这些物质金属盐的研究, 发现一般含活性酸的钾、钠、铵盐都有活性, 三甲基或四甲基铵盐、个别的钙、锶、钡盐也有。共测出有活性的盐 21 个。

F. Kögl 在有光学活性的 α -(吲哚-3-) 丙酸右旋体的活性较左旋体约大 30 倍(燕麦试验)。

1938 年, V. C. Irvine 发现了 β -萘氧乙酸的效能。这是一个新的类型: 用氧来联接环与有羧基的侧链。后来发现的许多重要刺激物质中, 有好几个是属于这一类型。

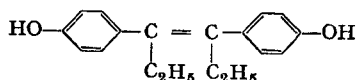
1939 年, Zimmerman 和 Hitchcock 又报导了 26 个新的

有机化合物。这里，他們涉及的面較广，有环的氨基酸和它們的酯，酰胺以及它們和皮克林酸的复合物，N-苯基甘氨酸乙酯，芳脂烴基代丙二酸酯， α -萘胺， α -卤代乙酰乙酸酯，間硝基肉桂酸甲酯(用光照射过的)，庚二酸，烟酸硝酸盐，含萘黄色素等。其中庚二酸是直鏈化合物，也是重要的新类型。

1942 年，Zimmermann 和 Hitchcock 研究取代苯氧乙酸和苯甲酸，发现 2,4-D 效能甚高，与 α -萘乙酸相仿。对位氯代苯氧乙酸次之，而邻位氯代苯氧乙酸又次之。2-溴-3-硝基苯甲酸和 2-氯-5-硝基苯甲酸对于改变形态有效，但后者对于細胞延展則无效。2,3,5-三碘苯甲酸能誘致番茄开花。

1942 年，T. Yabuta 和 K. Tamari 发现 2-呋喃丙烯酸甲酯能抑制馬鈴薯发芽。

1942 年，T. Swarbrick 合成的女性激素如 Stilboestrol:

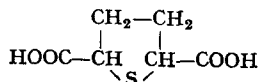


对誘导番茄形成无子果实有效。

1944 年，C. L. Hamner 和 H. B. Tukey 证明 2,4-D 和 2,4,5-T 为高效除莠剂。

1945 年，R. E. Slade, W. G. Templeman 和 W. A. Sexton 证明 2,4-D 与 MCPA (即 2-M-4-X) 的特殊除莠效能。同时还证明氨基甲酸酯的除莠用途，特别是苯氨基甲酸异丙酯(IPC)对禾本科植物有很好的毒杀效能。

1946 年，R. Retovsky 和 V. Horak 发现四氫噻吩-2,5-二甲酸有生根作用。

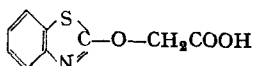


此实验尚待复证, 因为已发现的刺激物质中, 都是含有不饱和环, 含有饱和环而有效的还是初见。

1946 年, J. van Overbuck 证明 α -萘乙酸或 2, 4-D 能诱致菠蘿开花。1959 年广西南宁市园艺场, 用植物激素能使菠蘿提早结果和一年结多次果, 试验结果, 抽苔开花率达 95~100%, 提早 7~8 个月开花结果。

1947 年, M. E. Synerholm 和 P. W. Zimmerman 发现在一系列的 ω -(2, 4-二氯苯氧基)脂肪酸中, 仅支链上含有双数碳原子的才具有生理活性, 因此推测这些物质在植物中经过 β -氧化的历程。

1949 年, D. J. Osborne 证实芳氧基脂肪酸如 α -2-萘氧基丙酸, 能诱成无子果实的效能。J. P. Mahlstede 等研究 2-苯駢噻唑氧基乙酸的效能较 2-萘氧基乙酸为小。⁽²⁾



D. W. Schoene 和 O. L. Hoffmann 发现丁烯二酰肼 (MH) 的抑制作用。此物知道已久, 但不知对植物有作用, 后来发现它量少时有抑制作用, 多时有杀灭作用, 现已成为重要的抑制剂; 从它的结构上看来象有杀菌作用, 但试验结果作用很微弱。

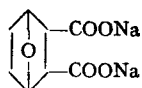
薩本铁和 J. F. Oneto 制成 21 种 2, 4-二氯苯氧乙酰腙类, 对刺激根的形成有效。

H. E. Erdtman 和 G. Nilsson 发现苯氧乙酸的硫类似物有除莠作用, 但当氧化为亚砷时则无效。他们又制出 β -吲哚甲基磺酸, 测出并无活性。

1950 年, T. L. Gresham 等发现 β -二苯胺基丙酸具有

活性。W. D. Stewart 发现(a)脂烃氧基和硫醇基脂肪酸, 它们的盐、酯和酰胺都有效。例如 β -乙氧基丙酸; S-辛基- β -硫醇丙酸等。(b) S-杂环基- β -硫醇丙酸。例如 2-噻唑- β -硫醇丙酸。(c) 氨基二硫代甲酸酯 (Dithiocarbamates) 和黄原酸 (xanthic acid) 含有 β -硫醇丙酸的 (如 $\text{Et}_2\text{N-CS-SCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$; $\text{Me}_2\text{CH-O-CS-SCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) 均有作用。

Tischler 等发现 3,6-内氧六氢苯二甲酸钠是有效脱叶剂和选择性杀草剂。

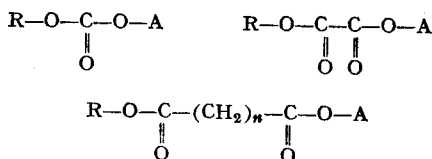


1951 年, O. L. Hoffmann 等^[3] 证明 N-芳基邻苯二甲酰亚胺与 N-芳基邻苯二甲酸酰胺, 能诱成无子果实, 并作脱叶剂与除莠剂。

T. Mitsui 等^[4] 发现 1,4-二氢-1-萘酸和 1,2,3,4-四氢-1-萘酸均有很强的活性。

Van Overbeek 等证明顺肉桂酸有活性, 而反肉桂酸则没有。

1952 年, W. D. Stewart^[5] 发现二元酸的二酯, 其中一个醇根必须是烯醇才有活性, 这是一个重要的发现, 其类型有:

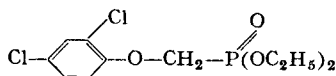


R 为脂烃, 芳烃或烯烃; A 为烯烃, $n=1$ 至 10

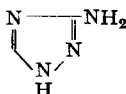
J. W. Zukel 等证明丁烯二酰肼 N-酰基衍生物有活性。

1952~1953 年, M. Matell 等人, 在 α -芳氧基脂肪酸类的刺激剂中, 离析出旋光异构物后, 测其植物生理活性, 发现活性较高的均属 D-系统化合物。

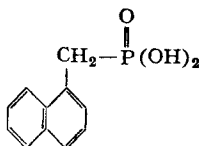
1953 年, G. T. Greencham 发现芳氧基甲基磷酸有活性, 如



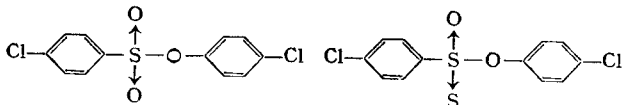
1954 年, W. A. Allen^[6] 发现 3-氨基-1,2,4-三氮唑有强烈除莠作用。



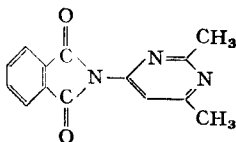
I. A. Pastac 等^[7]证明芳甲基磷酸有活性, 例如



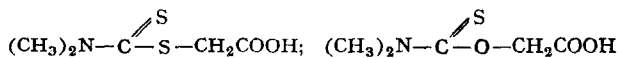
W. D. Stewart 证明芳基磺酸、卤代芳基磺酸、芳基硫代磺酸均有活性。例如



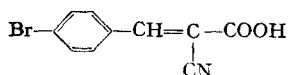
P. Rood 等发现 4-邻苯二甲酰亚胺基-2,6-二甲基嘧啶有效。



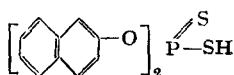
1955 年, G. J. M. Van der Kerk 等发现 S-(羧甲基)-二甲基氨基代甲硫羟羧酸具有刺激植物生长与杀菌效能。



Ethyl Corp 发现 3-(对溴苯基)-2-氰基丙烯酸有效。



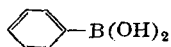
1956 年, 胡秉芳发现二(β-萘基)-二硫磷酸酯



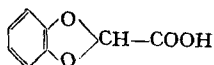
有活性, 此类物质含有可作肥料的磷, 又含有可杀虫、灭菌的硫, 似乎是合刺激、营养、杀菌于一体了, 值得深入研究。

楊石先等综合了一些新化合物, 证明 1, 4-; 1, 5-萘二乙酸, 2, 6-萘二氧二乙酸; 1, 3-苯二氧二乙酸; 4, 6-二氯-1, 3-苯二氧二乙酸等都有很好的效能, 其中以 4, 6-二氯-1, 3-苯二氧二乙酸最优。

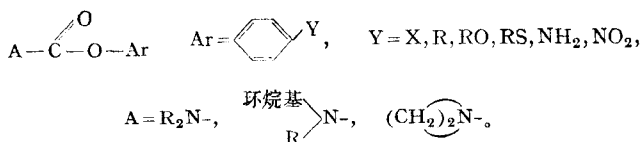
1957 年, K. Torssen 发现芳基硼酸有相当强的生根作用。



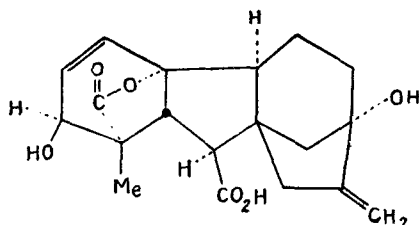
H. A. Hartzfeld 等^[8]发现邻苯二氧基乙酸和它的环上一氯、二氯取代物等, 都有 2, 4-D 类型的作用, 但强度小得多(约 1/30)。



1957 年, 美专利^[9]刊载下列类型具有刺激生长的效能。



1955~1960年，赤霉素的研究达到空前盛况，并取得很大的成绩。日人住木谕介等人*对赤霉素的化学作了系统的研究。美国、英国、苏联和我国都对赤霉素进行了大量的研究工作。赤霉素有效成分之一——赤霉酸的结构已由住木谕介等人所确定，最近由 B. E. Cross 等人*所证实，其结构式可用下列图式表示：

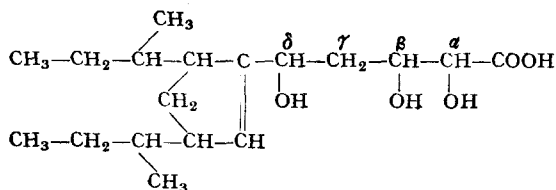


赤 霉 酸

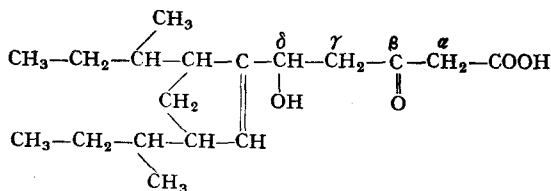
- * ① 住木谕介：有机合成化学，18，(2)，82，(1960)。
 ② B. E. Cross et al., Proc. chem. Soc., 302 (1959)。
 ③ G. Stork and H. Newman; J. A. C. S., 81, 5518 (1959)。

二、植物生长素和生长刺激剂的特性

人們对植物体中所产生的生长素的化学性质、物理性质和生理效应,已經有了深入的研究,并且已經用化学的方法分离出生长素甲(Auxin A)和生长素乙(Auxin B)。Went 的研究指出:生长素的分子量約 350, 性质稳定, 为一元羧酸化合物, 它們是环戊烷的衍生物。植物生长素甲, 可看做是 α , β , δ -三羟基酸; 生长素乙是 β -酮基- δ -羟基酸。其結構式如下:



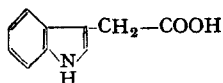
生长素甲(熔点: 196°)



生长素乙(熔点: 183°)

后来从尿中提得吲哚-3-乙酸(吲哚乙酸), 当时在植物界中尚未发现, 故称之为异生长素(Heterauxin), 現在已經从霉菌

及高等植物体中得到证实。其结构也已经用合成方法得到证实。



异生长素(3-吲哚乙酸; 简称 IAA) (分解点: 168~169°C)

目前在农业上应用的主要生长刺激剂 (即合成的有机物) 有下列四大类:

(1) 吲哚乙酸及其同系物: 吲哚乙酸现在都用人工合成制得。它的同系物如吲哚丙酸、吲哚丁酸等, 都有类似的刺激植物生长的作用。

这类药剂的用途主要是促进插枝生根。许多不容易生根的木本植物, 可以用吲哚乙酸的水溶液浸渍处理, 来促进生根, 这对于果树的繁殖与祖国的绿化将起着重要的作用。一般木本和草本植物的插枝, 用 10~100 ppm 的吲哚乙酸的溶液浸渍, 就可以促进枝条生根。此外对于促进果实成熟, 形成无子果实等, 都有很好的效果。

吲哚乙酸的生理效应主要是引起细胞的伸长和弯曲、促进细胞的分裂、抑制侧芽的生长和离层的形成。

(2) 萘乙酸及其衍生物: 萘乙酸的合成比吲哚乙酸容易, 在农业上应用的范围也比吲哚乙酸广。它的衍生物有萘乙酰胺, 萘丁酸, 萘乙酸甲酯及 β -萘氧乙酸等。萘乙酸对于促进插枝生根和形成无子果实, 均有很好的效果。在果树的疏花上, 可以用 10~20 ppm 的水溶液喷射。

萘乙酸难溶于水, 它的钠盐或钾盐则易溶于水, 在实践上, 一般都用其钠盐。

萘乙酸甲酯具有挥发的特性, 它在防止马铃薯在贮藏期中抽芽, 防止花椰菜和甘蓝在贮藏期中脱叶方面, 都有特别良