

新植物生长刺激素 4-碘苯氧乙酸的制备

武汉市公私合营世華廠 編

化学工业出版社

4-碘苯氧乙酸是一种近年来新发现的植物生长刺激素，据实验它能改变氮、磷在植株各器官中的分配，它对棉花增产有很大功效。4-碘苯氧乙酸已由武汉济世药厂试制成功，并曾在1958年全国工业交通展览会向大会献礼。本书所介绍的是它的药效试验和实验室规模制备办法。

本书可供农新方面的研究人员、生产人员参考。

新植物生长刺激素

4-碘苯氧乙酸的制备

武汉市公私合营济世药厂 编

化学工业出版社出版 北京安定门外和平北路

北京市书刊出版业营业许可証出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本：787×1092公厘 $1/32$

1959年2月第1版

印张： $\frac{6}{32}$

1959年4月第1版第2次印刷

字数：5千字

印数：5501—7800

定价：(10) 0.06元

书号：15063·0444

15.12.1

59/2

(4)

15.12.27
59/2
(4)

引 言

4-碘苯氧乙酸 (4-иодфеноксиуксусная кислота; 4-Iodo phenoxyacetic Acid) 为近年来新发现的植物生长激素。本品为淡黄色、黄色或粉红色粉末，能溶于热苯、乙醚、乙醇等有机溶剂。融点154~156°C。

据1956年苏联И.М.Эйдельмант报导，彼等于1955年在全苏棉作科学研究所中央肥料和农业土壤试验站进行了不同生长激素对棉花生长、发育和产量的试验。结果证明：以4-碘苯氧乙酸效能最为显著，用0.001% 4-碘苯氧乙酸溶液喷射过的棉株，产量几乎为未喷射棉株的两倍，为喷水棉株的一半。

为了便于更清楚地看出4-碘苯氧乙酸对棉花的促进生长发育和提高产量的效能，作者根据论文中的试验数据，通过计算，换算成不同生长激素对棉花籽棉增产的百分率。(见表1)

不同生长激素对棉花籽棉增产百分率

表 1

试 验 处 理	为未喷射处理的子棉产量的百分率(%)	为喷水处理后子棉产量的百分率(%)
喷β-吲哚乙酸的植株	137	141
喷α-萘乙酸的植株	140	117
喷β-萘乙酸的植株	145	120
喷4-碘苯氧乙酸的植株	183	153

下面为原文的试验数据：(见表2)

用0.001% 4-碘苯氧乙酸溶液喷射处理的棉株，每一植株的平均铃数为16个，而未喷水处理的为10.5个，喷水处理的为12.5个。同样一圆锥体上棉铃数增加约10~15%。下面是原文中不同生长激素对棉花结铃数(%)。



棉株的干物质重量

表 2

試驗处理	一个植株上的克数					籽棉的百分率(%)
	籽棉	莖和鈴壳	叶	营养器官	整个植株	
未噴射的植株	65	77	90	167	232	28
噴水的植株	78	92	92	184	262	30
噴β-吡啶乙酸的植株	89	75	71	146	235	38
噴α-萘乙酸的植株	91	70	70	140	231	39
噴β-萘乙酸的植株	94	67	74	141	235	40
噴4-碘苯氧乙酸的植株	119	78	72	150	269	45

生长激素对棉花結实的影响

表 3

試驗处理	一个植株上的鈴数	各圓錐体上的鈴重(毫克)			各圓錐体上鈴的成熟天数		
		I	II	III	I	II	III
未噴射的植株	10.5	6.6	6.4	5.5	45.5	48.2	54.1
噴水的植株	12.5	7.0	6.3	5.0	45.1	48.9	54.5
噴β-吡啶乙酸的植株	13.5	7.6	7.3	6.3	46.1	48.3	48.5
噴α-萘乙酸的植株	14.0	7.2	7.0	5.5	46.6	49.0	52.6
噴β-萘乙酸的植株	13.3	6.8	6.9	6.6	47.5	48.7	51.0
噴4-碘苯氧乙酸的植株	16.0	7.6	7.4	6.4	46.6	47.7	55.0

生长激素不影响氮和磷的总吸收量，但改变了这些元素在植株各器官之間的分配特性。在噴射0.001% 4-碘苯氧乙酸溶液的棉株

棉花各器官的含氮量

表 4

試驗处理	一个植株的克数					占植株总量的百分率		形成一公斤籽棉时氮的消耗克数
	叶	莖和鈴壳	籽棉	营养器官	整个植株	籽棉	营养器官	
未噴射的植株	1.92	1.27	1.63	3.19	4.82	34	66	74
噴水的植株	1.72	1.21	1.83	2.87	4.67	39	61	58
噴β-萘乙酸的植株	1.45	1.00	2.25	2.45	4.70	48	52	50
噴4-碘苯氧乙酸的植株	1.34	0.86	2.23	2.23	4.82	54	46	40

中，进入植株总氮量的54%和总磷量的60%含在籽棉中，而未喷水的植株，籽棉中仅含34%的氮和39%的磷(见表4、表5)。

喷射4-碘苯氧乙酸溶液时，一公斤籽棉所消耗的氮、磷各降低到40克和8克，而未喷射的植株各为74克和15克，就是说前者几乎减少了一半(见表4、表5)。

棉花各器官中磷的含量

表5

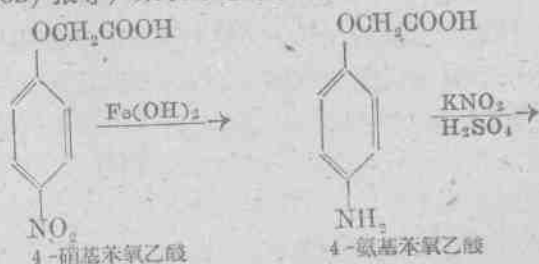
試驗处理	一个植株上的克数					占植株总量百分率		形成一公斤籽棉时磷的消耗克数
	叶	茎和鈴壳	籽棉	营养器官	整个植株	籽棉	营养器官	
未喷射的植株	0.40	0.22	0.40	0.62	1.02	39	61	15
喷水的植株	0.44	0.19	0.47	0.63	1.10	43	51	14
喷β-萘乙酸的植株	0.24	0.16	0.52	0.40	0.92	56	44	9
喷4-碘苯氧乙酸的植株	0.23	0.13	0.64	0.36	0.90	60	40	8

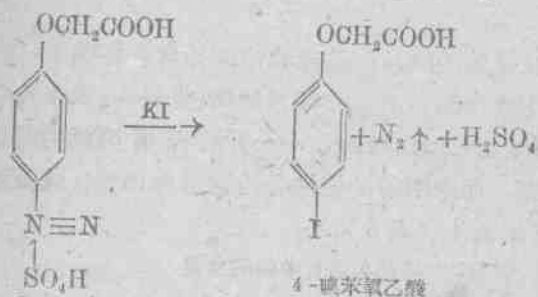
制 备

由于4-碘苯氧乙酸在棉花的使用上有肯定的显著的效能，所以我们就进行了其合成的研究试验，下面是我们工作的初步报导：

1. 合成路线

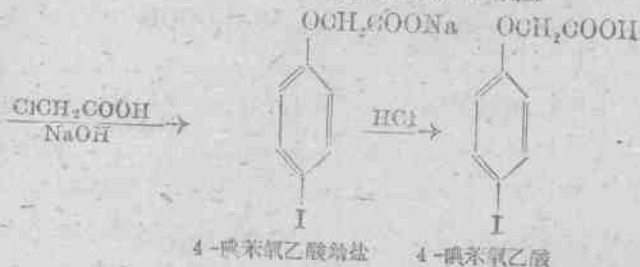
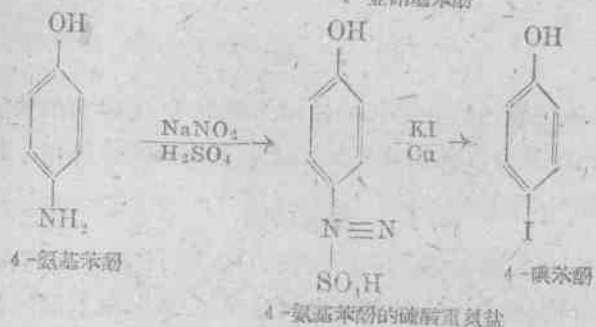
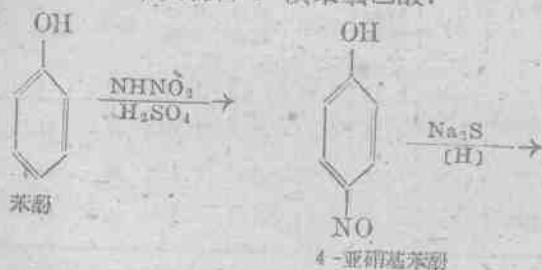
苏联K.C.波卡路夫(K.C. Бокарев)和H.H.蔑里尼可夫(H. H. Мельников)报导，采取下述路线进行4-碘苯氧乙酸的制备：





4-氨基苯氧乙酸的硫酸重氮盐

我們採用下述路線制备 4-碘苯氧乙酸：



II. 4-亞硝基苯酚的制备

(一) 原料:

苯酚	47.0克	亞硝酸鈉	41.0克
氫氧化鈉	20.0克	硫酸(1.48)	95.0克

(二) 操作:

于厚壁烧杯中, 将硫酸(1.84)95克与冰 750 克混合, 在連續搅拌及温度不超过 $1 \sim 2^{\circ}\text{C}$ 的情况下, 从滴液漏斗中慢慢加入由苯酚 47 克、氫氧化鈉 20 克、亞硝酸鈉 41 克与水 500 毫升所形成的溶液。

酚盐的溶液在 $1 \sim 1.5$ 小时内連續加入后, 将混合物靜置二小时。析出的 4-亞硝基苯酚用吸滤法滤干, 再用冰水洗滌, 并于 $50 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 施行干燥。

自水中重結晶出来的 4-亞硝基苯酚 (針状) 的熔点是 $120 \sim 130^{\circ}$, 熔化时有分解作用。

(三) 得量: 42~43 克 (67.8~70%)。

III. 4-氨基苯酚的制备

(一) 原料:

4-亞硝基苯酚	43.0克	氯化鋁溶液(10%)	少許
20%氫氧化鈉溶液	70毫升	酒石酸溶液(10%)	少許
硫化鈉($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)	65.0克	二氧化碳气体	若干

(二) 操作:

在烧杯中将从 47 克苯酚制得的 4-亞硝基苯酚的粗制品与水 35 毫升混合, 加入 20% 氫氧化鈉溶液 70 毫升。混合物进行 20 分钟的有效搅拌, 于其中慢慢地注入硫化鈉的热溶液 (温度勿超过 $40 \sim 50^{\circ}\text{C}$)。硫化鈉溶液, 系由 65 克的 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 及 65 毫升水所制成。将反应混合物置水浴中, 将其冷却至 30°C , 于溶液中通入 CO_2 气体以中和其中的游离鹼。为测定中和的終点, 可于少量的試样中加

入氯化鋁溶液(10%)，酚酞數滴及酒石酸溶液(10%)1~2滴，當顏色消失時，就表示已經沒有氫氧化鈉了。中和完畢後，燒杯加蓋，靜置一夜。用吸濾法濾出4-氨基苯酚的晶体，用水洗滌，然後在真空干燥器中使其干燥。成品的熔點是178~186°C。

(三) 得量：26.6~28.7克(70~75%)。

IV. 4-碘苯氧乙酸的制备

(一) 原料：

4-氨基苯酚	10.9克	碘化鉀	20克
硫酸(1.84)	8.5毫升	一氯醋酸	14.2克
亞硝酸鈉	7.2克	氫氧化鈉	15克
銅絲	0.7克	30%鹽酸	若干

(二) 操作：

10.9克4-氨基苯酚溶解在冰-硫酸混合液中，(冰-硫酸混合液由6.5毫升比重1.84的硫酸和100克碎冰配成)混勻，勿使結塊，4-氨基酚呈不溶性微粒于混合液中。保持此溶液在0°C，并在不斷攪拌下加入亞硫酸鈉溶液(7.2克亞硝酸鈉溶入15毫升水)中，為時約1小時，加完後繼續攪拌約20分鐘，反應全部完成後，溶液應呈透明，否則應繼續攪拌。然後再于此溶液中加入2毫升硫酸。

此溶液傾注入20克碘化鉀和20毫升水的冰冷溶液中，然後加入銅絲0.7克(銅絲處理後可供再利用)，于不斷攪拌下在水浴上緩緩加熱，溫度保持75~80°C，直至不再有氮氣逸出。反應過程中，碘酚呈黑色油狀物析出。

此溶液于常溫冷卻，加入15克氫氧化鈉(加入氫氧化鈉時自動發熱，加入速度不宜過快)攪拌溶化後，再加入14.2克一氯醋酸，于不斷攪拌下在水浴上加熱反應4小時，溫度保持90~100°C。pH值約為11，在反應過程中逐漸有閃光的金黃色的結晶析出，待反應將結束時，pH值降至3左右。

反應結束後，將反應物傾入約五倍量的熱水中攪勻，冷卻至

50°C 时用盐酸調节 pH 至 2，再冷至室温，过滤。滤集的沉淀，加入約五倍量的苯，于装有回流裝置的燒瓶中加热煮沸，約 15 分鐘后趁热过滤，滤液冷却至室温，即有美丽閃光的金黄色的結晶析出，在抽滤器上滤集沉淀，并于水浴干燥，測取融点为 154~156°C。

文献上都沒有記載 4-溴苯氯乙酸的顏色，我們制备的成品为淡黄色粉末，熔点 154~156°C (148°C 升华)，与文献記載完全相符。如于加盐酸时 pH 調节至 1，則所得的成品为粉紅色，融点稍低，熔点 152.5~154.5°C (148°C 升华)。

(三) 得量：12.4 克 (44%)。

参 考 文 献

[1] Н. М. Эйдельмант: Социалистическое Сельское хозяйство узбекистана, 1956, №5, 64~67。
中譯文載“西北农业科学”，1957, №4, 258。

[2] К. С. Бокарев, И. Н. Н. Мельников: доклады А. Н. сср 97, 255~256 (1954)。

[3] C. F. Koelsch: J. Am. Chem. Soc. 53, 304 (1931)。

[4] N. V. Hayes and G. E. K. Branch: J. Am Chem Soc. 65, 1555 (1944)。

[5] F. B. Dains and Floyd Eberly: Tran. Kansas Acad. Sci, 36, 114~117 (1933)。

[6] F. B. Dains and Floyd Eberly: Org. Syn. Coll. II 355~356 (1951)

[7] В. М. Родионов, В. М. Богословский и А. М. Федорова; (曹玉庆等譯), “中間体及染料化学实验指南”, 中譯本 1956 年版, 32 頁。

[8] 同上, 47 頁

[9] 黄文蔚: 化学世界 13, 294 (1958)。

