

研究论文

## 超声波协同反应-结晶耦合单离脱氢枞酸

祝远姣, 陈小鹏, 陈月圆, 钟 华, 陈祖芬, 童张法

(广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004)

**摘要:** 以歧化松香和 2-乙醇胺为原料、乙醇为溶剂、超声波协同反应-结晶制备脱氢枞酸乙醇胺盐, 经萃取、结晶、重结晶、酸化制得脱氢枞酸。通过正交优化实验, 考察了溶剂浓度、反应温度、反应时间、超声波功率、搅拌转速对脱氢枞酸收率的影响, 确定最佳单离条件为: 反应时间 50 min, 反应温度 35℃, 超声波功率 500 W, 溶剂浓度 50%, 搅拌转速 400 r·min<sup>-1</sup>, 在该操作条件下脱氢枞酸的收率达 55.37%, 纯度达 99.53%。并探讨了脱氢枞酸胺化反应-结晶过程相态变化对反应平衡和选择性的影响, 当反应温度分别为 35℃和 70℃时, 胺化反应是在非均相和均相下进行, 所得脱氢枞酸产品的纯度为 99.53%和 95.66%。采用 GC、GC-MS、元素分析、UV、FT-IR、熔点仪和旋光仪对脱氢枞酸产品进行了分析鉴定, 实验值与文献值吻合。

**关键词:** 歧化松香; 脱氢枞酸; 超声波; 反应-结晶

中图分类号: O 629.6<sup>+1</sup>

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2008) 04-0920-07

## Isolation of dehydroabietic acid by reaction-crystallization coupled with ultrasound wave

ZHU Yuanjiao, CHEN Xiaopeng, CHEN Yueyuan, ZHONG Hua, CHEN Zufen, TONG Zhangfa

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China)

**Abstract:** The preparation of 2-aminoethanol salt of dehydroabietic acid from disproportionated rosin by reaction-crystallization coupled with ultrasound wave was studied by using disproportionated rosin and 2-aminoethanol as raw materials, ethanol as reaction solvent, and pure dehydroabietic acid could be obtained by extraction, crystallization, recrystallization and acidification. The effects of concentration of ethanol, reaction temperature, reaction time, ultrasound intensity and agitating velocity on the yield of dehydroabietic acid were investigated by orthogonal experiment, and the optimal conditions for isolation were obtained as follows: reaction time 50 min, reaction temperature 35℃, ultrasound power 500 W, concentration of ethanol 50%, agitating velocity 400 r·min<sup>-1</sup>. Under these conditions, the yield of dehydroabietic acid was 55.37%, and the purity was 99.53%. At the same time, the effect of the conversion of phase state during the aminating reaction-crystallization on the chemical equilibrium and selectivity was investigated. When reaction temperatures were 35℃ and 70℃, respectively, the reaction was heterogeneous and homogeneous, and the purities of dehydroabietic acid prepared were 99.53% and 95.66%. The dehydroabietic acid prepared was analyzed and confirmed with GC, GC-MS, elemental analysis, UV, FT-IR, melting point instrument and polarimeter as well, and the results were in good agreement with the values in literature.

**Key words:** disproportionated rosin; dehydroabietic acid; ultrasound wave; reaction-crystallization

2007-09-24 收到初稿, 2007-11-22 收到修改稿。

联系人: 陈小鹏。第一作者: 祝远姣 (1974-), 女, 博士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (30560119); 广西青年科学基金项目 (0640001); 广西自然科学基金项目 (0575003); 广西研究生教育创新计划项目 (2007105930817D06, 2006105930817M30); 广西大学科研基金项目 (X071071)。

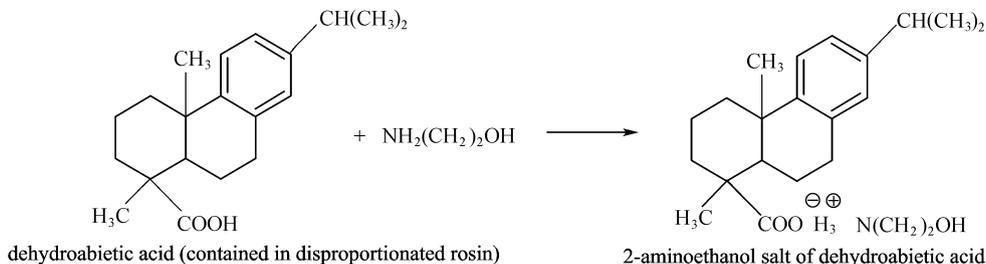
Received date: 2007-09-24.

Corresponding author: Prof. CHEN Xiaopeng. E-mail: zhuyuanjiao@163.com

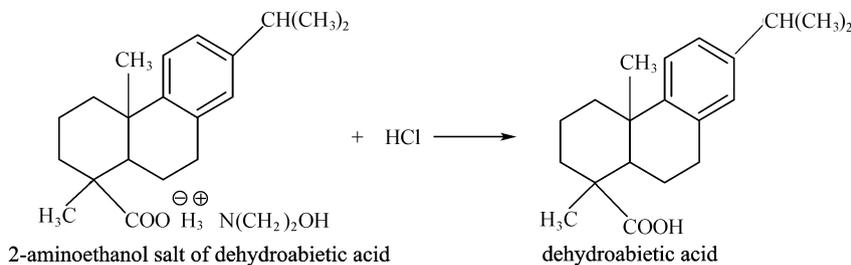
Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (30560119).

## 引言

脱氢枞酸又称去氢枞酸, 是歧化松香的主要成分之一, 其性质稳定、比旋光度大, 可以直接用作外消旋化合物(如胺和醇类化合物)的拆分<sup>[1-2]</sup>。脱氢枞酸具有微生物羟化作用, 对细菌和真菌具有抗菌活性, 因此利用脱氢枞酸可以实现由天然资源通过生物转化法生产医药和农药化学品<sup>[3-7]</sup>, 另外还可以合成新型表面活性剂<sup>[8-11]</sup>和精细化学品<sup>[12-13]</sup>。虽然脱氢枞酸用途广泛, 但其是以混合物的形式存在于歧化松香中, 而歧化松香所含的脱



当反应温度低于  $50^\circ\text{C}$  时, 反应生成的脱氢枞酸乙醇胺盐在乙醇水溶液中形成结晶, 但胺化反应速率较慢; 而当反应温度高于  $50^\circ\text{C}$  时, 则胺盐完全溶解为液相。由于传统方法的胺化反应温度为  $70^\circ\text{C}$ , 歧化松香与 2-乙醇胺反应几乎是在均相下进行, 所以胺化反应受到同一相态反应物与产物化学平衡关系的限制, 平衡转化率低, 而且生成的胺



在上述两步反应中, 脱氢枞酸与 2-乙醇胺的胺化反应是分离脱氢枞酸的关键步骤。Halbrook 等<sup>[17]</sup>采用乙醇胺来纯化脱氢枞酸, 得率为 16%; 邹志琛等<sup>[18]</sup>利用该法制得光学纯脱氢枞酸, 其收率为 16%~20%; 刘雁<sup>[19]</sup>利用该方法提纯得到纯度 98.4% 的脱氢枞酸, 其收率为 10.2%; 高诚伟等<sup>[20]</sup>以松节油作反应溶剂, 在硫、碘的催化作用下云南脂松香经催化异构化、脱氢成为脱氢松香酸, 采用乙醇胺来进一步提纯可直接得到纯度高达 96% 以上的光学纯的脱氢枞酸, 其收率为

氢枞酸、二氢枞酸和四氢枞酸等化学成分都是三环菲骨架的一元羧酸, 各组分的化学结构很相似, 导致它们具有相近的分子间力和物理性质, 从而采用物理方法难以分离出单体脱氢枞酸, 因此歧化松香只能以混合物的形式用于橡胶工业作乳化剂<sup>[14]</sup>。为了拓宽可再生资源歧化松香的用途, 关键是将其所含的脱氢枞酸、二氢枞酸、四氢枞酸和中性物等组分进行分离纯化, 使之成为化学合成和生物转化的原料。脱氢枞酸单离的传统方法是采用乙醇胺盐结晶法, 先由歧化松香中含有的脱氢枞酸与 2-乙醇胺反应生成胺盐, 反应式为

盐杂质多, 需要冻结结晶和反复重结晶才能得到纯度较高的脱氢枞酸, 产品收率很低, 在许多情况下仅能制作实验室测定物理常数、化学特性和气相色谱分析的标准样品<sup>[15-16]</sup>。

所制得的胺盐经稀盐酸酸化还原得到脱氢枞酸, 反应式如下

26.6 g/100 g 松香。

本文利用超声波作用于液体介质产生的空化效应<sup>[21-23]</sup>、热效应和机械作用, 加快了低温下脱氢枞酸与 2-乙醇胺反应的速率, 由于降低反应温度达到了脱氢枞酸乙醇胺盐的结晶点, 促使胺化反应在  $35^\circ\text{C}$  下边反应边结晶, 打破原来均相反应的化学平衡, 通过胺盐结晶不断地离开反应所在的相态, 消除产物和副产物累积而引起的反馈抑制作用, 从而提高胺化反应的平衡转化率和选择性, 实现超声波协同反应-结晶分离的耦合, 提高了脱氢

枞酸的收率。并应用 GC、GC-MS、UV、IR、元素分析仪、熔点仪和旋光仪对制得的脱氢枞酸产品进行了分析鉴定, 所测定的结果与文献值相符。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

歧化松香, 按文献 [24] 制备, 经气相色谱分析含脱氢枞酸 82.54% (质量分数), 酸值为 164.59, 不皂化物含量为 9.48%; 95% 乙醇, 分析纯, 成都金山化学试剂有限公司; 盐酸, 分析纯, 天津市化学试剂三厂; 2-乙醇胺, 分析纯, 广州新港化工厂。

KQ-500DB 型数控超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司); 反应釜采用安装有 S312-40 数显恒速搅拌机 (上海申生科技有限公司)、温度计和冷凝管的 500 ml 四口瓶; DZF-250 型真空干燥箱 (郑州长城科贸有限公司); Agilent 6890 气相色谱仪 (美国 Agilent 公司); 岛津 QP5050A 气相色谱-质谱联用仪 (日本岛津公司); DB-5 毛细管色谱柱 (美国 J&W 公司); CHN/O 2400 元素分析仪 (美国 PerkinElmer 公司); UV-2501PC 紫外分光光度计 (日本岛津公司); Nexus-470 傅里叶变换红外光谱仪 (美国 Nicolet 公司); WXG-4 圆盘旋光仪 (上海物理光学仪器厂); WRS-1B 数字熔点仪 (上海物理光学仪器厂)。

### 1.2 实验过程

称取歧化松香 25.00 g 投入 250 ml 烧杯中, 加入一定量 95% 乙醇于 70℃ 水浴中溶解。待歧化松香完全溶解后冷却至室温, 投入搅拌式反应釜中, 开启超声波, 用滴液漏斗缓慢加入一定量的 2-乙醇胺与水的混合液进行反应结晶, 控制反应温度在 30~45℃ 4 个水平, 反应时间 30~60 min 4 个水平。反应结束后真空抽滤分离脱氢枞酸胺盐晶体, 并用适量乙醇洗涤数次, 用 50% 乙醇将其溶解后, 用 20 ml 异辛烷于 70℃ 水浴上萃取 3 次。冷却结晶, 真空抽滤分离晶体, 然后用 50% 乙醇溶解, 重结晶 3 次。再用稀盐酸酸化还原得到脱氢枞酸粗品, 在 75% 乙醇中重结晶 1 次, 即得白色针状晶体, 置于真空干燥箱内干燥至恒重待分析鉴定。

### 1.3 脱氢枞酸产品的分析鉴定

1.3.1 GC 和 GC-MS 分析 歧化松香单离所得脱氢枞酸产品采用 GC-MS 和 GC 进行定性定量分析。

由于脱氢枞酸含有羧基, 是极性物质, 其沸点很高, 若直接溶解打入色谱则需要色谱柱温度很高, 因此样品需要加入四甲基氢氧化铵的甲醇溶液进行甲酯化处理后才能打入色谱进样器<sup>[25]</sup>。

GC 条件为<sup>[26]</sup>: 二阶程序升温, 150℃  $\xrightarrow{30\text{℃}\cdot\text{min}^{-1}}$  210℃  $\xrightarrow{2\text{℃}\cdot\text{min}^{-1}}$  250℃; 载气为氮气, 流量 45 ml·min<sup>-1</sup>; 柱前压 0.07 MPa; 空气流量 300 ml·min<sup>-1</sup>; 氢气流量 30 ml·min<sup>-1</sup>; 分流比 50:1; 尾吹流量 24 ml·min<sup>-1</sup>; FID 检测器。MS 条件为: 电子轰击源 (EI), 电子能量 70 eV, 接口温度 270℃, 倍增电压 1.2 kV, 质量扫描范围 35~600 amu, 扫描间隔 0.5 s。

1.3.2 紫外光谱分析 称取一定量的脱氢枞酸产品于容量瓶中, 用无水乙醇稀释至刻度, 得一定浓度的溶液, 用紫外分光光度计测定其吸收光谱, 波长扫描范围 190~900 nm。

1.3.3 红外光谱分析 将脱氢枞酸产品经 KBr 压片后, 用红外光谱仪进行分析, 扫描分辨率 2.0, 扫描范围 4000~400 cm<sup>-1</sup>, 结果取 20 次扫描的平均值。

1.3.4 熔点的测定 将干燥至恒重的脱氢枞酸白色晶体, 以毛细管法使用 WRS-1B 数字熔点仪测定其熔点, 预设初始温度为 168℃, 升温速率 1℃·min<sup>-1</sup>。

1.3.5 旋光值测定 准确称取一定量的脱氢枞酸产品于 25 ml 的容量瓶中, 用 95% 的乙醇溶解并稀释至刻度, 采用 WXG-4 圆盘旋光仪测定脱氢枞酸产品的旋光值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 最佳单离条件的确定

根据单因素实验的初步考察, 确定以反应温度、反应时间、超声波功率、搅拌转速、反应溶剂浓度作为考察因素, 以脱氢枞酸收率为考察指标, 设计五因素四水平的正交实验, 即使用 L<sub>16</sub> (4<sup>5</sup>) 正交表安排实验, 找出最佳脱氢枞酸单离条件, 在取得优化条件后进行重现性实验检验。正交实验结果如表 1 所示。由极差分析结果可知, 影响脱氢枞酸收率的主要因素是反应时间, 然后依次是反应温度、超声功率、溶剂浓度和搅拌转速。

由正交实验得出超声波协同反应-结晶耦合单离脱氢枞酸的最佳操作条件是: 反应时间 50 min,

表 1 正交实验结果

Table 1 Results of orthogonal test

No.	Temperature /°C	Time /min	Ultrasound power/W	Agitating velocity /r · min <sup>-1</sup>	Concentration of ethanol/%	Yield /%	Purity /%
1	1(40)	1(50)	1(200)	1(200)	1(30)	43.43	99.01
2	1	2(40)	2(300)	2(300)	2(40)	42.38	98.56
3	1	3(30)	3(400)	3(400)	3(50)	45.29	98.56
4	1	4(60)	4(500)	4(500)	4(60)	41.79	98.74
5	2(35)	1	2	3	4	47.73	98.68
6	2	2	1	4	3	45.81	98.47
7	2	3	4	1	2	42.20	98.48
8	2	4	3	2	1	43.49	99.05
9	3(30)	1	3	4	2	47.43	99.71
10	3	2	4	3	1	48.01	99.23
11	3	3	1	2	4	37.55	99.14
12	3	4	2	1	3	42.81	99.49
13	4(45)	1	4	2	3	49.66	98.87
14	4	2	3	1	4	37.86	99.11
15	4	3	2	4	1	30.18	98.43
16	4	4	1	3	2	35.07	98.90
<i>K</i> <sub>1</sub>	172.89	188.25	161.86	166.30	165.11		
<i>K</i> <sub>2</sub>	179.23	174.06	163.10	173.08	167.08		
<i>K</i> <sub>3</sub>	175.80	155.22	174.07	176.10	183.57		
<i>K</i> <sub>4</sub>	152.77	163.16	181.66	165.21	164.93		
<i>k</i> <sub>1</sub>	43.22	47.06	40.47	41.58	41.28		
<i>k</i> <sub>2</sub>	44.81	43.52	40.78	43.27	41.77		
<i>k</i> <sub>3</sub>	43.95	38.81	43.52	44.02	45.89		
<i>k</i> <sub>4</sub>	38.19	40.79	45.42	41.30	41.23		
<i>R</i>	26.46	33.03	19.80	10.89	18.64		

Note: *K*<sub>*i*</sub>—sum of every factor yield, %; *k*<sub>*i*</sub>—average of every factor yield, %; *R*—range

表 2 相态对胺化反应-结晶过程的影响

Table 2 Effect of phase state on aminating reaction-crystallization

Ultrasound power /W	Temperature /°C	Phase state	Yield of dehydroabietic acid/%	Purity of dehydroabietic acid/%
0	35	liquid phase	—	82.54
0	70	liquid phase	20.80	93.02
500	35	solid-liquid phase	55.37	99.53
500	70	liquid phase	32.22	95.66

反应温度 35℃, 超声波功率 500 W, 溶剂浓度 50%, 搅拌转速 400 r · min<sup>-1</sup>。为进一步验证实验的可靠性和重现性, 按上述最佳条件进行 3 次平行实验, 脱氢枞酸的收率分别为 55.37%、55.07%、54.82%, 纯度分别为 99.53%、99.40%、99.04%。可见在最佳单离条件下, 产品收率、纯度稳定。

## 2.2 相态对胺化反应-结晶过程的影响

在正交实验筛选出的最佳操作条件下, 考察反应体系相态对胺化反应-结晶过程的影响, 并与传统单离方法相比较, 结果如表 2 所示。

由表 2 可见, 当超声波功率为 0 即没有超声波时, 在温度为 35℃ 条件下, 脱氢枞酸与 2-乙醇胺几乎不发生胺化反应, 所得脱氢枞酸产品的含量与原料一样, 在传统方法的反应温度 70℃ 条件下, 虽然温度升高加快了脱氢枞酸与 2-乙醇胺的胺化反应速率, 但高温有利于歧化松香中含有的二氢枞酸和四氢枞酸与 2-乙醇胺反应的竞争, 导致二氢枞酸和四氢枞酸胺盐等副反应产物大量生成, 降低了胺化反应选择性, 进而加重了脱氢枞酸结晶分离纯化的难度。而且由于在 70℃ 时胺盐没有结晶析出, 反应物和产物同在一个相态, 胺化反应受到同

一相态反应物与产物化学平衡关系的限制，因此不管超声波功率为 0 还是 500 W，脱氢枞酸收率和纯度都较低。当超声波功率为 500 W 和反应温度为 35℃ 时，由于超声波作用于液体介质产生的空化效应，加快了低温下脱氢枞酸与 2-乙醇胺反应结晶的速率，使反应物与胺盐结晶产物形成固液两相，打破原来均相反应的化学平衡限制，胺盐结晶不断地离开反应所在的相态，消除产物和副产物累积而引起的反馈抑制作用，提高了胺化反应的平衡转化率，实现超声波协同反应-结晶分离的耦合，高收率地制备了纯度达 99% 以上的脱氢枞酸。

### 2.3 脱氢枞酸产品的鉴定结果

2.3.1 GC、GC-MS 分析 歧化松香原料与单离脱氢枞酸产品 GC 谱图如图 1 和图 2 所示。可见原料由 5 个峰的谱图经单离后变为 1 个峰的谱图。

脱氢枞酸产品甲酯的 GC-MS 质谱图如图 3 所示，由 NIST 数据库检出的标准图谱见图 4，分子量 314，分子式  $C_{21}H_{30}O_2$ ，可见图 3 与标准质谱图 4 相符。

2.3.2 元素分析 脱氢枞酸产品的元素分析结果如表 3 所示。由表 3 得知，脱氢枞酸产品各元素的质量分数实测值与理论值吻合较好。

2.3.3 紫外光谱分析 脱氢枞酸产品的 UV 谱如

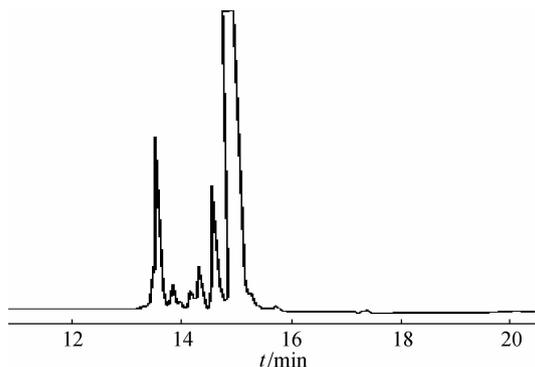


图 1 歧化松香原料 GC 图

Fig. 1 Gas chromatography chart of disproportionated rosin

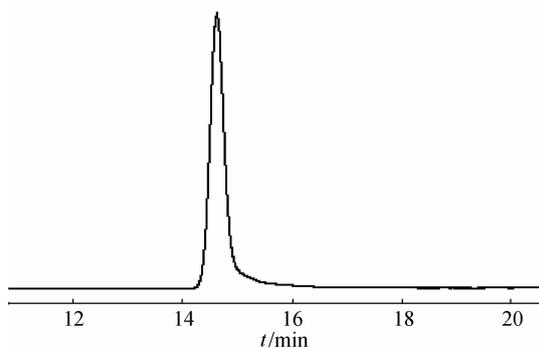


图 2 脱氢枞酸产品 GC 图

Fig. 2 Gas chromatography chart of dehydroabietic acid product

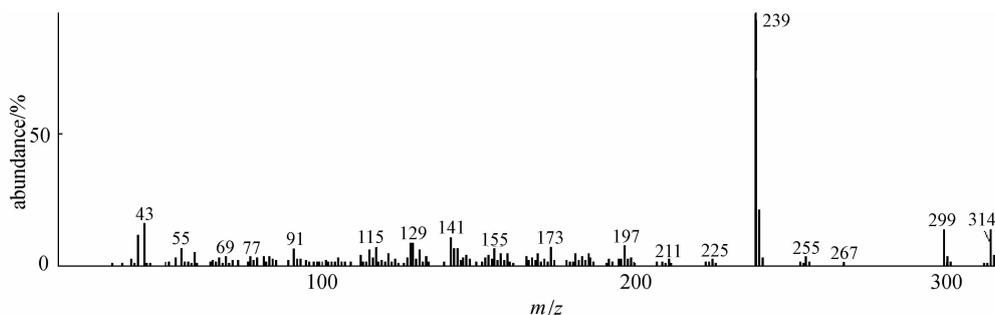


图 3 脱氢枞酸甲酯产品的 GC-MS 质谱图

Fig. 3 GC-MS mass spectrum of methyl dehydroabietate product

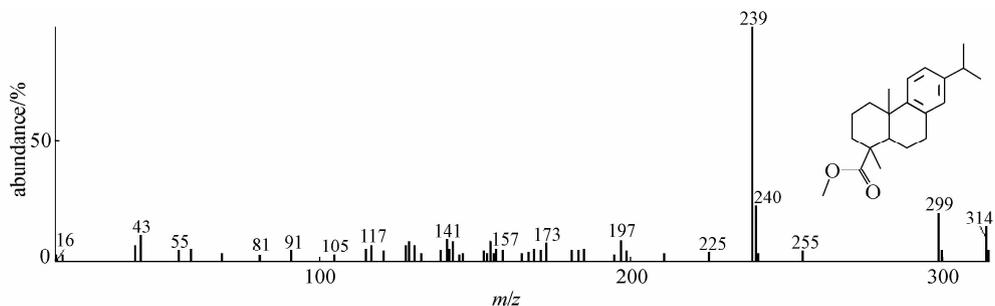


图 4 脱氢枞酸甲酯的 GC-MS 标准质谱图

Fig. 4 GC-MS standard mass spectrum of methyl dehydroabietate

表3 脱氢枞酸产品元素分析结果

Table 3 Result of elementary analysis of dehydroabietic acid product

Compound	Molecular formula	Data of elementary analysis [experimental values(theoretical values)]/%	
		w(C)	w(H)
dehydroabietic acid	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	79.79(79.88)	9.80(9.32)

图5所示。由图5可见,脱氢枞酸的特征吸收峰 $\lambda$ (nm) 268、276,与文献值一致<sup>[27]</sup>。

2.3.4 红外光谱分析 对脱氢枞酸产品进行红外光谱分析,结果如图6所示。其中3437.47 cm<sup>-1</sup>处为—COOH中—OH的伸缩振动;3052.20 cm<sup>-1</sup>处为芳环上芳氢的伸缩振动;2957.31 cm<sup>-1</sup>处为甲基(—CH<sub>3</sub>)不对称伸缩振动;2931.23 cm<sup>-1</sup>处为亚甲基(—CH<sub>2</sub>—)的不对称伸缩振动;2969.82 cm<sup>-1</sup>处为甲基(—CH<sub>3</sub>)、亚甲基(—CH<sub>2</sub>—)和次甲基(—CH—)的对称和不对称伸缩振动;

2651.94 cm<sup>-1</sup>为羧酸二聚体的—OH伸缩振动;1694.62 cm<sup>-1</sup>为羰基(C=O)的伸缩振动;1645.41和1496.25 cm<sup>-1</sup>处为苯环的骨架伸缩振动;1459.79 cm<sup>-1</sup>处为甲基(—CH<sub>3</sub>)的不对称弯曲振动,亚甲基(—CH<sub>2</sub>—)的弯曲振动;1382.15 cm<sup>-1</sup>处为甲基(—CH<sub>3</sub>)的面内弯曲振动;1280.48 cm<sup>-1</sup>处为—OH的弯曲振动和C—O的伸缩振动;1175.71和1132.83 cm<sup>-1</sup>处为—CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>的弯曲振动;952.65 cm<sup>-1</sup>处为二聚体COOH中OH的弯曲振动;886.49和820.29 cm<sup>-1</sup>处为1,2,4-三取代苯环面外弯曲振动,测定结果与文献值相符<sup>[18]</sup>。

2.3.5 熔点和旋光率 使用数字熔点仪测得脱氢枞酸产品熔点为173.0~173.5℃,文献值173.0~173.5℃<sup>[27]</sup>,旋光仪测得旋光率 $[\alpha]_D^{20}$ 为+62.2°,文献值为+62°<sup>[27]</sup>。

### 3 结论

(1) 采用超声波强化歧化松香树脂酸与乙醇胺的反应,脱氢枞酸单离收率比传统方法提高了30%,反应温度从70℃降低到了35℃,从而实现了脱氢枞酸胺化反应结晶耦合过程。

(2) 通过正交实验得到超声波协同反应结晶耦

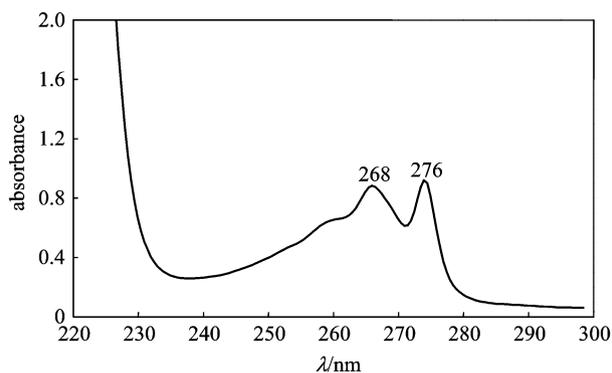


图5 脱氢枞酸产品的紫外光谱图

Fig. 5 UV spectrum of dehydroabietic acid product

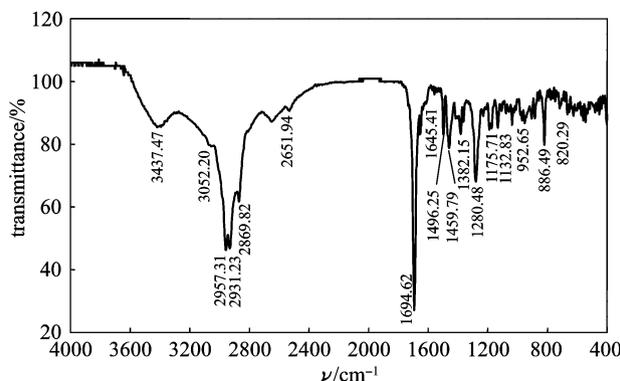


图6 脱氢枞酸产品的红外光谱图

Fig. 6 IR spectrum of dehydroabietic acid product

合单离脱氢枞酸的最优工艺为:反应时间50 min,反应温度35℃,超声波功率500 W,溶剂浓度50%,搅拌转速400 r·min<sup>-1</sup>。在此工艺条件下脱氢枞酸的收率为55.37%,纯度为99.53%,经极差分析可知,反应时间对产品脱氢枞酸的收率有显著影响,反应温度对脱氢枞酸收率的影响也较显著,超声功率和溶剂浓度对产品的收率都有一定影响,而搅拌转速的影响不大。

(3) 测定了脱氢枞酸熔点为173.0~173.5℃、旋光率 $[\alpha]_D^{20}$ 为+62.2°,特征吸收波长 $\lambda$ (nm) 268、276,与文献值一致,还用元素分析仪、UV和FT-IR进行分析与鉴定,证明所得产品为脱氢枞酸。

### References

- [1] Zhang Jingxia (张静夏), Zhou Yongyan (周永言), Cai Gan (蔡干). Synthesis of a novel chiral agent degrading-dehydroabietylamine. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry* (合成化学), 1997, 5 (2): 120-122
- [2] Zhang G Y, Liao Y Q, Wang Z H, Hiroyuki N, Takuji H. Resolution of  $\beta$ -aminoalcohols and 1,2-diamines using

- fractional crystallization of diastereomeric salts of dehydroabiatic acid. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2003, **14** (21): 3297-3300
- [3] Tapia A A, Vallejo M D, Gouiric S C. Hydroxylation of dehydroabiatic acid by fusarium species. *Phytochemistry*, 1997, **46** (1): 131-133
- [4] Murai H, Ohata K, Enomoto H, Sempuku, Kitaguchi K, Fujita Y, Yoshikuni Y, Kura K, Saito K, Mori T, Yasutomi Y. Abietamide derivatives, their production and use; US, 4210671. 1980-07-01
- [5] Fonseca T, Gigante B, Gilchrist T L. A short synthesis of phenanthro [2,3-d] imidazoles from dehydroabiatic acid. Application of the methodology as a convenient route to benzimidazoles. *Tetrahedron*, 2001, **57** (9): 1793-1799
- [6] Fonseca T, Gigante B, Marques M M, Gilchrist T L, Clercq E D. Synthesis and antiviral evaluation of benzimidazoles, quinoxalines and indoles from dehydroabiatic acid. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2004, **12** (1): 103-112
- [7] Zhou Yukun (周玉坤), Wu Huilai (吴会来). A organic copper germicide and its preparation methods; CN, 1335069. 2002-02-13
- [8] Piispanen P S, Mikael U R, Hedman K B. Synthesis and surface measurements of surfactants derived from dehydroabiatic acid. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2003, **16** (2): 125-130
- [9] Duan Wengui (段文贵), Cen Bo (岑波), Zhao Shukai (赵树凯), Wang Zongde (王宗德). Synthesis of new betaine-type of amphoteric surfactants from dehydroabiatic acid. *Modern Chemical Industry* (现代化工), 2004, **24** (4): 39-42
- [10] Song Zhanqian (宋湛谦), Zhou Yonghong (周永红). Development of surfactants utilizing biomass resources. *Fine and Specialty Chemicals* (精细与专用化学品), 2005, **13** (20): 1-3, 13
- [11] Wang Hengshan (王恒山), Zhang Ye (张业), Li Fangyao (李芳耀), Tong Bihai (童碧海), Wang Yingchun (王迎春). Synthesis and characterization of methyl furazandehydroabietates from dehydroabiatic acid. *Fine Chemicals* (精细化工), 2005, **22** (9): 709-711
- [12] Zhang Ye (张业), Pan Yingming (潘英明), Wang Hengshan (王恒山), Chen Qing (陈清), Liao Yongzhi (廖永志), Pan Weilong (潘伟龙). Synthesis and characterization of two quinoline derivatives from dehydroabiatic acid. *Chemistry and Industry of Forest Products* (林产化学与工业), 2007, **27** (2): 25-28
- [13] He Jinke (贺近恪), Li Qiji (李启基). The Complete Book of Chemical Industry of Forest Products (林产化学工业全书). Beijing: China Forestry Press, 1997: 1102-1103
- [14] Ren Tianrui (任天瑞), Li Yonghong (李永红). The Chemistry and Application of Rosin (松香化学及其应用). Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 202
- [15] Halbrook N J, Lawrence R V, Fla O. Process for the preparation and isolation of dehydroabiatic acid; US, 3579571. 1971-05-18
- [16] Li Qixian (李齐贤). Processing Technology of Oleoresin Pine Resin (松脂加工工艺). Beijing: China Forestry Press, 1988: 46-56, 50
- [17] Halbrook N J, Lawrence R V. The isolation of dehydroabiatic acid from disproportionated rosin. *The Journal of Organic Chemistry*, 1966, **31** (12): 4246-4247
- [18] Zou Zhichen (邹志琛), Lu Shaofen (鲁绍芬), Yu Lixin (余立新), Yang Jiade (杨家德). Preparation and identification of optically pure dehydroabiatic acid. *Chemical Reagents* (化学试剂), 1996, **18** (4): 241-242
- [19] Liu Yan (刘雁). Study on preparation of disproportionated rosin and isolation of dehydroabiatic acid [D]. Nanning: Guangxi University, 2004
- [20] Gao Chengwei (高诚伟), Shang Yunan (尚宇南), Shu Guikun (舒贵坤). Preparation of optically pure dehydroabiatic acid from Yunnan gum resin. *Nat. Prod. Res. Dev.* (天然产物研究与开发), 2007, **19** (2): 290-292
- [21] Hagenson L C, Doraiswamy L K. Comparison of the effects of ultrasound and mechanical agitation on a reacting solid-liquid system. *Chem. Eng. Sci.*, 1998, **53** (1): 131-148
- [22] Xue Juanqin (薛娟琴), Lan Xinzhe (兰新哲), Wang Zhaoqi (王召启), Meng Ling'ai (孟令媛). Enhancement of flue gas desulphurization using membrane absorption with ultrasonics. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*(化工学报), 2007, **58** (3): 750-754
- [23] Ren Zhen (任振), Zheng Shaohua (郑少华), Jiang Fenghua (姜奉华), Wang Jieqiang (王介强), Wang Xuemei (王雪梅). Analysis of factors affecting preparation of SiO<sub>2</sub> nanoparticles by ultrasonic-mechanical method. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2006, **57** (1): 200-213
- [24] Chen Xiaopeng (陈小鹏), Wang Linlin (王琳琳), Zhu Yuanjiao (祝远姣), Wei Xiaojie (韦小杰). A method of preparation of a kind of shallow colour disproportionated rosin with high concentration dehydroabiatic acid and *p*-cymene; CN, ZL2004100783722
- [25] Standard test methods for fatty and rosin acids in tall oil fractionation products by capillary gas chromatography. ASTM Designation, D5974-96: 650-654
- [26] Duan Wengui (段文贵), Chen Xiaopeng (陈小鹏), Wang Linlin (王琳琳), Deng Shuang (邓双), Zhou Yonghong (周永红), An Xinnan (安鑫南). Analysis of main chemical composition in hydrogenated rosin from Zhuzhou. *Chinese Journal of Chromatography* (色谱), 2001, **19** (1): 78-80
- [27] College of Industry of Forest Products in Nanjing (南京林产工业学院). Handbook of Chemical Industry of Forest Products (林产化学工业手册). Beijing: China Forestry Press, 1980: 96-97