

# 逐级酸化法制备高纯度脱氢枞酸

祝远姣, 陈小鹏, 陈月圆, 陈祖芬, 钟 华, 童张法

(广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004)

**摘要:**以歧化松香为原料, 采用树脂酸逐级酸化分离的方法制备高纯度脱氢枞酸。实验结果表明脱氢枞酸钠盐溶液的最佳质量分数为 2% ~ 5%, 高纯度脱氢枞酸沉淀析出的 pH 为 3.78 ~ 8.60, 稀盐酸最佳浓度为 0.1 mol/L, 酸化级数为 8 级, 所得脱氢枞酸最高纯度达 99.99%, 收率为 62.23%。

**关键词:**脱氢枞酸; 高纯度; 制备; 逐级酸化法

中图分类号: TQ420.6

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)09-0038-04

## Preparation of high purity dehydroabietic acid by fractional acidification

ZHU Yuan-jiao, CHEN Xiao-peng, CHEN Yue-yuan, CHEN Zu-fen, ZHONG Hua, TONG Zhang-fa

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

**Abstract:** High purity dehydroabietic acid was prepared from disproportionated rosin by means of fractional acidification. The experimental results showed that the purity of dehydroabietic acid prepared could be 99.99% with a yield of 62.23% when the optimum concentration of rosin acids salt was 2% ~ 5% (wt) with a pH range of 3.78 - 8.60 for high purity dehydroabietic acid to precipitate, an optimum concentration of hydrochloric acid of 0.1 mol/L, and acidification fractions of 8.

**Key words:** dehydroabietic acid; high purity; preparation; fractional acidification

脱氢枞酸是歧化松香的主要成分, 在医药、农药、表面活性剂及其他精细化学品制备方面有广泛用途<sup>[1-10]</sup>。研究脱氢枞酸单离的方法, 对拓宽可再生资源松香的用途有着重要的意义。但从歧化松香中单离纯化脱氢枞酸的传统方法一般都是采用二乙醇胺盐结晶法, 该方法步骤多、得率低、成本高, 在许多情况下仅作为测定树脂酸物理常数、化学特性及气相色谱分析的标准样品<sup>[11-12]</sup>, 无法实现工业应用。笔者采用逐级酸化的方法制备出了高纯度的脱氢枞酸, 并对其进行了鉴定, 此法有工业应用的潜在可能。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料及仪器

歧化松香, 自制, 经气相色谱分析含脱氢枞酸 88.02% (质量分数), 酸值为 165.79, 皂化物含量为 8.34%; 盐酸、氢氧化钠、乙醚, 均为分析纯。

1102 气相色谱仪, 上海分析仪器厂; GC-MS-QP5050A 型气相色谱-质谱联用仪、UV-2501PC 紫外

分光光度计、FTIR-8400S 傅里叶变换红外光谱仪, 日本岛津; CHN/O 2400 元素分析仪, 美国 Perkin Elmer; WXG-4 圆盘旋光仪, 上海物理光学仪器厂。

### 1.2 实验步骤

#### 1.2.1 歧化松香树脂酸钠盐溶液的制备

称取歧化松香 10.00 g 投入 500 mL 四口烧瓶中, 加入 100 mL 蒸馏水, 再加入 75 mL 0.3974 mol/L 的 NaOH 溶液 (根据歧化松香中树脂酸计算), 装上回流冷凝管, 启动搅拌器, 于 95℃ 水浴上加热回流 1.5 h。反应结束后移去冷凝管并冷却至室温。用布氏漏斗将歧化松香树脂酸钠盐溶液中的不溶物滤出, 得到浅黄色清亮溶液。将所得歧化松香树脂酸钠盐溶液倒入 1 000 mL 的分液漏斗中, 用 200 mL 乙醚进行第一次萃取, 充分摇匀后静置分层。水相再用 100 mL 乙醚进行第 2 次萃取, 用 40 mL 蒸馏水水洗第 1 次萃取的乙醚层, 下层皂液并入水相中。移出透明的、几乎无色的水相后, 将乙醚层蒸发至干, 得到浅棕色、黏性的油状物, 称其重量。将水相放在 50 ~ 60℃ 的水浴锅中边搅拌边加热, 让溶液中的

收稿日期: 2007-06-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30560119); 广西青年基金资助项目 (0640001); 广西自然科学基金资助项目 (0575003); 广西研究生教育创新计划项目 (2006105930817M30); 广西大学科研基金资助项目 (X061020)

作者简介: 祝远姣 (1974-), 女, 博士生; 童张法 (1963-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为化学工程与精细化工, 通讯联系人, 0771-3233728, dean@gxu.edu.cn。

乙醚完全挥发,冷至室温,待逐级酸化。

### 1.2.2 歧化松香树脂酸钠盐溶液的逐级酸化

用稀盐酸酸化所制得的歧化松香树脂酸钠盐溶液,酸化前加入适量的蒸馏水以改变歧化松香树脂酸钠盐溶液的浓度。酸化过程中保证适当、均匀的搅拌。搅拌转速为 200 r/min。溶液最初的 pH 为 10.06,通过逐步滴加稀盐酸使其 pH 下降。滴加速度为 1~2 mL/min。随着酸化的进行,第 1 个产物沉淀出来。真空抽滤出第 1 个产物后,滤液进一步酸化,可得到第 2 个产物,最后一个产物的析出则通过滴加过量的酸来完全置换出溶液中剩余的树脂酸。抽滤后的沉淀用水洗至无氯离子,在 110℃ 真空干燥箱中干燥 3 h,称重,所得产品用气相色谱法分析其各种树脂酸含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 歧化松香树脂酸钠盐溶液 pH 对脱氢枞酸纯度及收率的影响

在 30℃ 下用 0.1 mol/L 的盐酸逐级酸化歧化松香树脂酸钠盐溶液,分别考察了不同浓度的歧化松香树脂酸钠盐溶液的 pH 对脱氢枞酸纯度及收率的影响,实验结果如表 1。可见歧化松香树脂酸钠盐溶液的 pH 从 8.60 开始析出的沉淀为高纯度的脱氢枞酸。歧化松香树脂酸钠盐溶液浓度越稀,各树脂酸单离效果越好,高纯度脱氢枞酸收率较高。在歧化松香树脂酸钠盐溶液的 pH 降至 8.60 之前,分离沉淀级数较多的酸化效果较好,其高纯度脱氢枞酸收率较高,而且各种树脂酸单离的精确度也较高。

表 1 松香树脂酸钠盐溶液 pH 对脱氢枞酸纯度及收率的影响(30℃)

序号	歧化松香树脂酸钠盐质量分数/%	松香树脂酸钠盐 pH 范围	沉淀质量/g	二氢异海松酸含量/%	氢化枞酸含量/%	脱氢枞酸含量/%	高纯度脱氢枞酸收率/%
1	3.87	10.43 ~ 8.91	1.24	11.42	31.42	51.70	
		9.05 ~ 8.60	4.13	8.63	8.169	79.40	
		8.74 ~ 8.50	0.29	0.00	0.00	99.99	
		8.57 ~ 8.20	0.59	0.00	0.00	99.99	
		8.32 ~ 2.17	2.43	0.00	0.00	99.99	41.03
2	3.87	10.47 ~ 8.89	0.49	11.48	7.74	77.99	
		9.03 ~ 8.80	3.93	11.02	7.67	70.63	
		9.01 ~ 8.60	1.20	2.05	6.02	89.33	
		8.75 ~ 8.51	0.25	0.00	0.00	99.99	
		8.55 ~ 8.35	0.58	0.00	0.00	99.99	
		8.41 ~ 8.20	0.47	0.00	0.00	99.99	
		8.32 ~ 7.90	0.56	0.00	0.00	99.99	
		8.01 ~ 2.18	1.67	0.00	0.00	99.99	43.75
3	2.76	9.99 ~ 9.05	0.63	18.99	15.73	58.07	
		8.87 ~ 8.79	1.14	14.72	14.20	62.36	
		9.12 ~ 8.69	0.58	8.35	6.10	84.47	
		8.92 ~ 8.59	0.25	3.48	2.11	94.33	
		8.75 ~ 3.25	4.17	0.00	0.00	99.99	51.69
4	2.76	10.82 ~ 9.43	0.38	7.36	6.16	82.85	
		9.46 ~ 9.09	0.64	18.86	17.60	53.04	
		9.27 ~ 8.99	1.68	16.55	13.96	61.11	
		9.17 ~ 8.79	0.51	11.83	8.60	75.54	
		9.16 ~ 8.70	0.27	7.50	4.88	86.67	
		9.07 ~ 8.59	0.34	2.51	1.05	96.44	
		8.85 ~ 8.50	0.52	1.24	0.82	97.93	
		8.82 ~ 8.40	0.44	0.00	0.00	99.99	

续表

序号	歧化松香树脂酸钠盐质量分数/%	松香树脂酸钠盐 pH 范围	沉淀质量/g	二氢异海松酸含量/%	氢化枞酸含量/%	脱氢枞酸含量/%	高纯度脱氢枞酸收率/%
		8.78 ~ 8.31	0.67	0.00	0.00	99.99	
		8.76 ~ 8.20	0.99	0.00	0.00	99.99	
		8.62 ~ 7.80	1.37	0.00	0.00	99.99	
		8.33 ~ 4.99	1.02	0.00	0.00	99.99	
		5.75 ~ 2.19	—	—	—	—	55.66
5	2.15	10.06 ~ 9.09	0.11	16.20	20.54	53.76	
		9.13 ~ 9.00	0.37	18.20	16.64	56.87	
		9.13 ~ 9.00	0.59	18.05	17.98	50.78	
		9.15 ~ 8.79	0.67	13.17	10.23	74.63	
		9.13 ~ 8.70	0.35	4.17	1.74	94.09	
		9.10 ~ 8.60	0.23	4.54	1.87	93.59	
		8.79 ~ 3.70	2.83	0.00	0.00	99.99	
		8.58 ~ 3.78	2.06	0.00	0.00	99.99	60.62
6	2.15	10.65 ~ 9.02	0.25	17.35	16.03	66.62	
		9.20 ~ 8.85	0.24	16.31	17.00	66.69	
		8.93 ~ 8.80	0.51	14.24	16.37	69.39	
		8.85 ~ 8.75	1.13	7.71	5.19	87.10	
		9.00 ~ 8.65	0.74	3.87	2.24	93.88	
		8.73 ~ 8.53	0.33	0.00	0.00	99.99	
		8.80 ~ 8.43	1.84	0.00	0.00	99.99	
		8.61 ~ 8.30	0.62	0.00	0.00	99.99	
		8.35 ~ 8.20	0.59	0.00	0.00	99.99	
		8.30 ~ 2.19	1.64	0.00	0.00	99.99	62.23

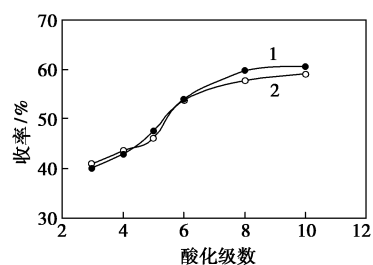
## 2.2 盐酸浓度对脱氢枞酸纯度及收率的影响

考察了盐酸浓度对分级酸化分离脱氢枞酸的影响,结果显示盐酸浓度对歧化松香树脂酸钠盐分级酸化影响不明显,盐酸浓度越稀对分离得到高纯脱氢枞酸得率稍微有提高,但是需要消耗大量的稀盐酸从而导致歧化松香树脂酸钠盐的溶液变稀,则相当于增加了加水量。当放大生产时,则会增加设备投资、占地面积大等问题,故选用 0.1 mol/L 的盐酸为分级酸化所用盐酸浓度。

## 2.3 酸化级数对高纯度脱氢枞酸收率的影响

在 30℃ 的条件下用 0.1 mol/L 的盐酸逐级酸化歧化松香树脂酸钠盐溶液,考察水香比(酸化前加入蒸馏水与歧化松香原料的质量比)为 20:1 和 30:1 时酸化级数对高纯度脱氢枞酸收率的影响,结果如图 1 所示。随着酸化级数的增加,由 3 级增加至 8

级时,高纯度脱氢枞酸收率有较大的波动,而 8 级以后脱氢枞酸收率基本无变化,因此歧化松香树脂酸钠盐适宜的酸化级数应为 8 级。



水香比:1—30:1;2—20:1

图 1 酸化级数对高纯度脱氢枞酸收率的影响

## 2.4 加水量对纯度脱氢枞酸收率的影响

在 30℃ 下用 0.1 mol/L 的盐酸逐级酸化歧化松香树脂酸钠盐溶液,选取酸化级数为 8 级,通过在酸

化前加入不同体积的蒸馏水来改变歧化松香树脂酸钠盐溶液的浓度,考察了水香比对高纯度脱氢枞酸收率的影响,结果见图2。对高纯度脱氢枞酸的收率而言,当加水量达到能使歧化松香树脂酸钠盐溶液分散均匀时,其影响不显著,也就是水香比为(20~40):1,高纯度脱氢枞酸的收率基本上无变化。因此歧化松香树脂酸钠盐溶液酸化时适宜的加水量为(20~30):1,相当于歧化松香树脂酸钠盐溶液的适宜质量分数为2%~5%。

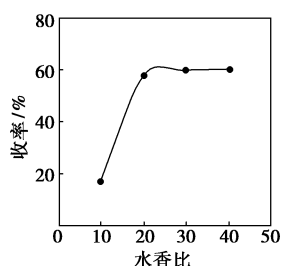


图2 加水量对高纯度脱氢枞酸收率的影响

## 2.5 高纯度脱氢枞酸的鉴定结果

脱氢枞酸甲酯 GC-MS 分析结果(GC 图略),  $m/z$ : 315 (2.78), 314 (12.72, M), 300 (2.76), 299 (13.13), 255 (2.39), 239 (100.00), 225 (1.84), 211 (1.53), 197 (6.95), 173 (6.30), 155 (5.71), 141 (9.99), 115 (5.54), 91 (6.38), 77 (2.75), 69 (3.02), 55 (6.06), 43 (15.26)。

红外光谱(IR): 3 425(游离-COOH), 3 072( $\Phi$ -H), 2 961( $\nu_{\text{as-CH}_3}$ ), 2 933( $\nu_{\text{as-CH}_2}$ ), 2 870( $\nu_{\text{s-CH}_3}$ ,  $\nu_{\text{s-CH}_2}$ ,  $\nu_{\text{C-H}}$ ), 2 654(二聚-COOH), 1 696( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1 634 和 1 497(苯环), 1 458( $\delta_{\text{as-CH}_3}$ ,  $\delta_{\text{-CH}_2}$ ), 1 386( $\delta_{\text{s-CH}_3}$ ), 1 281( $\delta_{\text{-OH}}$ 和  $\nu_{\text{C-O}}$ ), 1 174 和 1 135( $\delta_{\text{-CH(CH}_3)_2}$ ), 951( $\delta_{\text{-OH}_2}$ ), 884 和 818(1,2,4-三取代苯环),与文献值符合<sup>[13]</sup>。

紫外可见光谱(UV),  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ : 224, 268, 276, 文献 224, 268, 276<sup>[13]</sup>; 元素分析:  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2$  (300.44), 计算值 C 79.96%、H 9.39%; 实验值 C 79.84%、H 9.804%; 熔点 173.0 ~ 173.5 $^{\circ}\text{C}$ , 文献值 173 ~ 173.5 $^{\circ}\text{C}$ <sup>[14]</sup>; 旋光率:  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 62.2^{\circ}$ , 文献值  $+ 62^{\circ}$ <sup>[14]</sup>。

## 3 结语

在歧化松香树脂酸钠盐的逐级酸化过程中,钠

盐溶液的 pH 从 8.60 开始析出高纯度的脱氢枞酸沉淀,歧化树脂酸钠盐溶液的浓度应控制在 2% ~ 5% (质量分数),即水香比为(20~30):1,逐级酸化单离脱氢枞酸的最高纯度达 99.99%,其收率为 62.23%。酸化所用的盐酸溶液最佳浓度为 0.1 mol/L,适宜的酸化级数为 8 级。

## 参考文献

- [1] 段文贵,岑波,赵树凯,等.去氢枞酸基新型甜菜碱类两性表面活性剂的合成[J].现代化工,2004,24(4):39-42.
- [2] Piispanen P S, Kjellin U R M, Hedman B. Synthesis and surface measurements of surfactants derived from dehydroabietic acid[J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2003, 16(2): 125-130.
- [3] 赵淑英,范玉华,许崇娟,等.去氢枞酸合成两性表面活性剂及其性质[J].林产化学与工业,1995,15(2):19-24.
- [4] Halbrook N J, Lawrence R V. The isolation of dehydroabietic acid from disproportionated rosin[J]. Journal of Organic Chemistry, 1966, 31: 4246-4247.
- [5] 宋湛谦.利用松脂资源,发展精细化工[J].林产化学与工业,1994,14(1):67-74.
- [6] 小河贵裕,渡边则子,奥村泰.用于防治干眼病或由其引起的疾病的药物组合物方法和装置:中国,96123349.4[P].1997-09-17.
- [7] 张静夏,周永言,蔡干.右旋脱氢松香酸降解胺的合成[J].合成化学,1997,5(2):120-122.
- [8] Murai H, Ohata K, Enomoto H, et al. Abietamide derivatives, their production and use:US,4210671[P].1980-07-01.
- [9] Fonseca T, Giganta B, Marques M. Synthesis and antiviral evaluation of benzimidazoles, quinoxalines and indoles from dehydroabietic acid[J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2004, 12:103-112.
- [10] Tapia A A, Vallejo M D, Gouiric S C. Hydroxylation of dehydroabietic acid by Fusarium species[J]. Phytochemistry, 1997, 46(1):131-133.
- [11] 李齐贤.松脂加工工艺[M].北京:中国林业出版社,1988,46-56.
- [12] Halbrook N J, Lawrence R V, Fla O. Process for the preparation and isolation of dehydroabietic acid:US,3579571[P].1971-05-18.
- [13] 邹志琛,鲁绍芬,余立新,等.光学纯去氢枞酸的制备与表征[J].化学试剂,1996,18(4):241-242.
- [14] 南京林产工业学院.林产化学工业手册[M].北京:中国林业出版社,1980.96-97.■