

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2022年8月11日 (11.08.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/166441 A1

- (51) 国际专利分类号:
C07D 471/04 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2021/139664
- (22) 国际申请日: 2021年12月20日 (20.12.2021)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202110175700.4 2021年2月6日 (06.02.2021) CN
- (71) 申请人: 台州市生物医化产业研究院有限公司(TAIZHOU BIOMEDICAL AND CHEMISTRY INDUSTRY RESEARCH INSTITUTE CO., LTD.) [CN/CN]; 中国浙江省台州市东环大道518号315室-9, Zhejiang 318000 (CN)。
- (72) 发明人: 韩得满(HAN, Deman); 中国浙江省台州市东环大道518号315室-9, Zhejiang 318000 (CN)。

李运广(LI, Yunguang); 中国浙江省台州市东环大道518号315室-9, Zhejiang 318000 (CN)。武承林(WU, Chenglin); 中国浙江省台州市东环大道518号315室-9, Zhejiang 318000 (CN)。李培贤(LI, Peixian); 中国浙江省台州市东环大道518号315室-9, Zhejiang 318000 (CN)。

(74) 代理人: 北京高沃律师事务所(BEIJING GAOWO LAW FIRM); 中国北京市海淀区彩和坊路11号6层602室, Beijing 100080 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,

(54) Title: PREPARATION METHOD FOR 2-ACETYL-1,10-PHENANTHROLINE

(54) 发明名称: 一种2-乙酰基-1,10-菲啉的制备方法

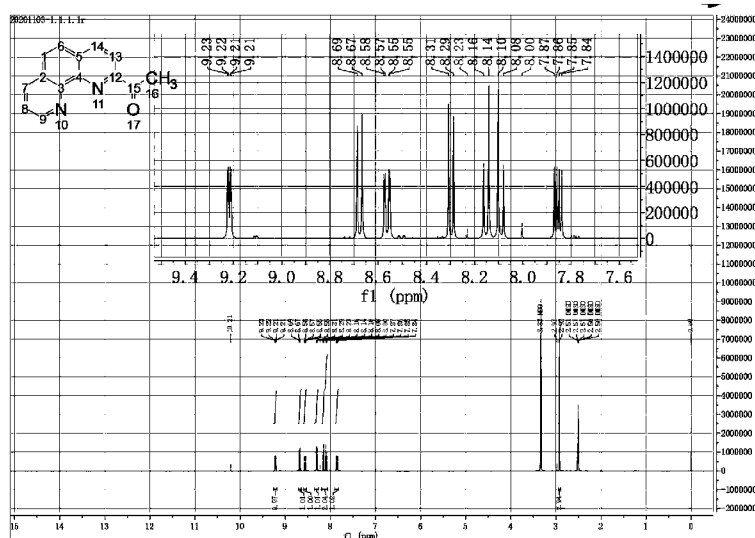


图 1

(57) Abstract: The present invention relates to the technical field of organic synthesis, in particular, to a preparation method for 2-acetyl-1,10-phenanthroline. The preparation method provided in the present invention comprises the following steps: in a protective atmosphere, mixing 8-aminoquinoline, 3-acetylacrolein, an acid, and a solvent, and performing an addition reaction to obtain 4-oxo-3-(quinolin-8-ylamino)pentanal; mixing 4-oxo-3-(quinolin-8-ylamino)pentanal, a catalyst, and a first organic solvent, and performing a cyclization reaction to obtain 2-acetyl-1,2-dihydrophenanthroline; and mixing the 2-acetyl-1,2-dihydrophenanthroline, an oxidant, and the second organic solvent, and performing an oxidation reaction to obtain 2-acetyl-1,10-phenanthroline. The preparation method is simple in synthesis route, mild in reaction conditions, easy in industrial production, and is green and eco-friendly in preparation raw materials.

PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明,要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本发明涉及有机合成技术领域,尤其涉及一种2-乙酰基-1,10-菲啰啉的制备方法。本发明提供的制备方法,包括以下步骤:在保护气氛中,将8-氨基喹啉、3-乙酰基丙烯醛、酸和溶剂混合,进行加成反应,得到4-氧代-3-(喹啉-8-氨基)戊醛;将所述4-氧代-3-(喹啉-8-氨基)戊醛、催化剂和第一有机溶剂混合,进行环合反应,得到2-乙酰基-1,2-二氢菲啰啉;将所述2-乙酰基-1,2-二氢菲啰啉、氧化剂和第二有机溶剂混合,发生氧化反应,得到所述2-乙酰基-1,10-菲啰啉。所述制备方法合成路线简单,反应条件温和,易于工业化生产,且制备原料绿色友好。

一种 2-乙酰基-1,10-菲啰啉的制备方法

本申请要求于 2021 年 02 月 06 日提交中国专利局、申请号为 202110175700.4、发明名称为“一种 2-乙酰基-1,10-菲啰啉的制备方法”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本发明涉及有机合成技术领域，尤其涉及一种 2-乙酰基-1,10-菲啰啉的制备方法。

背景技术

目前，2-乙酰基-1,10-菲啰啉主要用在光电材料，其主要是用 2-溴菲啰啉在 -78°C 的条件下通过丁基锂拔溴，然后与 N,N-二甲基乙酰胺反应制备得到。上述制备方法原料价格昂贵，合成条件太苛刻，工业化优势不大。还有报道过的工艺是先合成 2-氰基-1,10-菲啰啉然后再合成 2-乙酰基-1,10-菲啰啉，但是合成路线中用到了三甲基氰硅烷，毒性较大，操作复杂。

发明内容

本发明的目的在于提供一种 2-乙酰基-1,10-菲啰啉的制备方法。所述制备方法合成路线简单，易于工业化生产，且原料绿色友好。

为了实现上述发明目的，本发明提供以下技术方案：

本发明提供了一种 2-乙酰基-1, 10-菲啰啉的制备方法，包括以下步骤：

在保护气氛中，将 8-氨基喹啉、3-乙酰基丙烯醛、酸和溶剂混合，进行加成反应，得到 4-氧代-3-(喹啉-8-氨基)戊醛；

将所述 4-氧代-3-(喹啉-8-氨基)戊醛、催化剂和第一有机溶剂混合，进行环合反应，得到 2-乙酰基-1,2-二氢菲啰啉；

将所述 2-乙酰基-1,2-二氢菲啰啉、氧化剂和第二有机溶剂混合，发生氧化反应，得到所述 2-乙酰基-1,10-菲啰啉。

优选的，所述 8-氨基喹啉和 3-乙酰基丙烯醛的摩尔比为 1:(0.9~3.0)。

优选的，所述酸包括有机酸或无机酸；

所述酸与所述 8-氨基喹啉的质量比为 100: (60~145)。

优选的, 所述有机酸包括醋酸、多聚磷酸、三氯氧磷、三氟乙酸和三氟甲磺酸中的一种或几种;

所述无机酸包括盐酸、硫酸和砷酸中的一种或几种。

5 优选的, 所述加成反应的温度为 50~65°C, 时间为 15~25h。

优选的, 所述催化剂为多聚磷酸、钒酸、浓盐酸、硫酸、三氟甲磺酸和三氟乙酸中的一种或几种;

所述浓盐酸的质量浓度为 30~36%。

10 优选的, 所述 4-氧代-3-(喹啉-8-氨基) 戊醛和催化剂的质量比为 1: (0.1~10)。

优选的, 所述环合反应的温度为 77~82°C, 时间为 15~25h。

优选的, 所述氧化剂为四氯苯醌、二氯二氧基苯醌、高锰酸钾、双氧水、过氧叔丁醇或过氧乙酸。

15 优选的, 所述 2-乙酰基-1,2-二氢菲啰啉和氧化剂的质量比为 (70~120): (35~200)。

优选的, 所述氧化反应的温度为室温, 时间为 5~10h。

优选的, 所述氧化反应完成后, 还包括依次进行的析出固体、第一过滤、打浆、第二过滤、淋洗和干燥。

20 优选的, 所述析出固体为在所述氧化反应完成后得到的产物体系中加入水或饱和碳酸氢钠水溶液使固体析出;

所述水或饱和碳酸氢钠水溶液与第二有机溶剂的体积比为 30:13 或 30:15。

优选的, 所述打浆为将所述第一过滤得到的滤饼与甲苯混合在 70°C 的温度下打浆 30min。

25 本发明提供了一种 2-乙酰基-1, 10-菲啰啉的制备方法, 包括以下步骤: 在保护气氛中, 将 8-氨基喹啉、3-乙酰基丙烯醛、酸和溶剂混合, 进行加成反应, 得到 4-氧代-3-(喹啉-8-氨基) 戊醛; 将所述 4-氧代-3-(喹啉-8-氨基) 戊醛、催化剂和第一有机溶剂混合, 进行环合反应, 得到 2-乙酰基-1,2-二氢菲啰啉; 将所述 2-乙酰基-1,2-二氢菲啰啉、氧化剂和第二

有机溶剂混合，发生氧化反应，得到所述2-乙酰基-1,10-菲啰啉。所述制备方法合成路线简单，反应条件温和，易于工业化生产，且制备原料绿色环保友好。

附图说明

5 图1为实施例1制备得到的2-乙酰基-1,10-菲啰啉的核磁谱图。

具体实施方式

本发明提供了一种2-乙酰基-1,10-菲啰啉的制备方法，包括以下步骤：

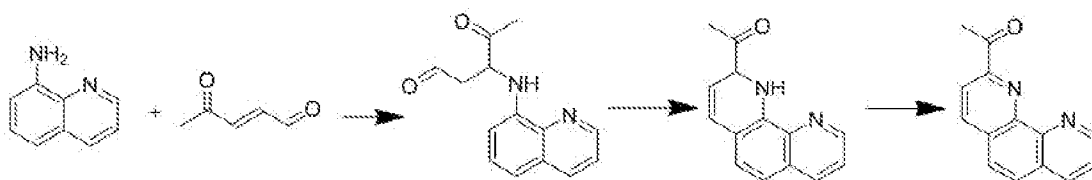
10 在保护气氛中，将8-氨基喹啉、3-乙酰基丙烯醛、酸和溶剂混合，进行加成反应，得到4-氧代-3-(喹啉-8-氨基)戊醛；

将所述4-氧代-3-(喹啉-8-氨基)戊醛、催化剂和第一有机溶剂混合，进行环合反应，得到2-乙酰基-1,2-二氢菲啰啉；

将所述2-乙酰基-1,2-二氢菲啰啉、氧化剂和第二有机溶剂混合，发生氧化反应，得到所述2-乙酰基-1,10-菲啰啉。

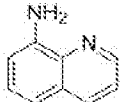
15 在本发明中，若无特殊说明，所有制备原料均为本领域技术人员熟知的市售产品。


在本发明中，所述2-乙酰基-1,10-菲啰啉的制备流程优选如式I所示：

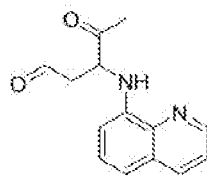


式 I。

20 本发明在保护气氛中，将8-氨基喹啉、3-乙酰基丙烯醛、酸和溶剂混合，进行加成反应，得到4-氧代-3-(喹啉-8-氨基)戊醛。本发明对所述保护气氛没有任何特殊的限定，采用本领域技术人员熟知的非氧气氛即可。在本发明的实施例中，所述保护气氛具体为氮气气氛。

25 在本发明中，所述8-氨基喹啉的结构式为 ，所述8-氨基喹啉

优选为市售产品；所述3-乙酰基丙烯醛的结构式为 ；所述4-



氧代-3-(喹啉-8-氨基) 戊醛的结构式为

在本发明中，所述酸优选包括有机酸或无机酸；所述无机酸优选包括盐酸、硫酸和钼酸中的一种或几种；在本发明中，当所述无机酸包括盐酸时，所述盐酸优选以溶液的形式进行混合，所述盐酸的质量浓度优选为
5 30~36%；当所述无机酸包括硫酸和/或钼酸时，所述硫酸和钼酸均优选为硫酸或钼酸的纯品。所述有机酸优选包括醋酸、多聚磷酸、三氯氧磷、三氟乙酸和三氟甲磺酸中的一种或几种。所述酸起到的是催化作用，促进所述加成反应的发生。

在本发明中，所述溶剂包括水和醇类有机溶剂；所述醇类有机溶剂
10 更优选为甲醇。本发明对所述水和醇类有机溶剂的配比没有任何特殊的限定，按任意配比进行混合即可。在本发明的具体实施例中，所述醇类有机溶剂为甲醇，所述水和醇类有机溶剂的体积比为 3:4 和 1:2。在本发明中，采用包括水和醇类有机溶剂的混合溶剂可以防止 3-乙酰基丙烯醛聚合和体系的均一性，进一步提高产品收率。

在本发明中，所述 8-氨基喹啉和 3-乙酰基丙烯醛的摩尔比优选为 1:
15 (0.9~3.0)，更优选为 1: (1.5~2.5)；所述酸与所述 8-氨基喹啉的质量比优选为 100: (60~145)，更优选为 100: (70~75)。在本发明中，所述 8-氨基喹啉的质量与溶剂的体积比优选为 1g: (3~20) mL，更优选为 1g: (4~7) mL。

20 本发明对所述混合没有任何特殊的限定，采用本领域技术人员熟知的过程进行即可。

在本发明中，所述加成反应的温度优选为 50~65℃，更优选为 55~60℃；时间优选为 15~25h，更优选为 18~23h。

25 在所述加成反应过程中，优选通过 TLC 检测所述 8-氨基喹啉是否消耗完成来判断所述加成反应是否结束。

所述加成反应完成后，本发明还优选包括过滤；本发明对所述过滤没有任何特殊的限定，采用本领域技术人员熟知的过程进行即可。

得到 4-氧代-3-(喹啉-8-氨基)戊醛后, 本发明将所述 4-氧代-3-(喹啉-8-氨基)戊醛、催化剂和第一有机溶剂混合, 进行环合反应, 得到 2-乙酰基-1,2-二氢菲啰啉。

在本发明中, 所述催化剂优选为多聚磷酸、钒酸、浓盐酸、硫酸、三氟甲磺酸和三氟乙酸中的一种或几种, 所述浓盐酸的质量浓度优选为 30~36%; 当所述催化剂为上述具体选择中的两种以上时, 本发明对上述具体物质的配比没有任何特殊的限定, 按任意配比进行混合即可。在本发明的具体实施例中, 所述催化剂为多聚磷酸和钒酸; 所述多聚磷酸和钒酸的质量比具体为 45:1。

在本发明中, 所述第一有机溶剂优选为乙酸乙酯、甲基叔丁基醚、甲苯、氯代烷烃和多聚磷酸中的一种或几种; 当所述第一有机溶剂为上述具体选择中的两种以上时, 本发明对上述具体物质的配比没有任何特殊的限定, 按任意配比进行混合即可。在本发明的具体实施例中, 所述第一有机溶剂为乙酸乙酯。

在本发明中, 所述 4-氧代-3-(喹啉-8-氨基)戊醛和催化剂的质量比优选为 1: (0.1~10), 更优选为 1: (0.3~1)。在本发明中, 所述 4-氧代-3-(喹啉-8-氨基)戊醛的质量与所述第一有机溶剂的体积比优选为 1g: (3~20) mL, 更优选为 1g: (3~5) mL。

本发明对所述混合没有任何特殊的限定, 采用本领域技术人员熟知的过程进行即可。

在本发明中, 所述环合反应的温度优选为 77~82°C, 更优选为 80°C; 时间优选为 15~25h, 更优选为 18~22h。所述环合反应优选在回流的条件下进行。

在所述环合反应过程中, 优选通过 TLC 检测所述 3-乙酰基丙烯醛是否消耗完成来判断所述环合反应是否结束。

所述环合反应完成后, 本发明还优选包括依次进行的回收溶剂和采用醋酸套蒸的过程; 所述回收溶剂的方式优选为减压蒸馏; 所述采用醋酸套蒸的过程优选为减压蒸馏。当所述催化剂包括多聚磷酸或所述第一有机溶剂包括多聚磷酸时, 所述回收溶剂前, 优选包括采用碱水洗掉多聚磷酸;

本发明对所述碱水的种类没有任何特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的种类即可。

得到 2-乙酰基-1,2-二氢菲啰啉后,本发明将所述 2-乙酰基-1,2-二氢菲啰啉、氧化剂和第二有机溶剂混合,发生氧化反应,得到所述 2-乙酰基-1,10-菲啰啉。

在本发明中,所述氧化剂优选为四氯苯醌、二氯二氰基苯醌、高锰酸钾、双氧水、过氧叔丁醇或过氧乙酸,更优选为四氯苯醌或过氧乙酸;当所述催化剂为过氧乙酸时,所述过氧乙酸优选以溶液的形式加入;所述过氧乙酸的质量浓度优选为 35%。

在本发明中,所述第二有机溶剂优选为醋酸、二氯甲烷、氯仿、二氯乙烷、甲苯或醚类溶剂,更优选为醋酸。

在本发明中,所述 2-乙酰基-1,2-二氢菲啰啉和氧化剂的质量比优选为 (70~120) : (35~200), 更优选为 (100~110) : (38~180), 最优选为 109:175 或 75:38.5。

在本发明中,所述 2-乙酰基-1,2-二氢菲啰啉的质量与所述第二有机溶剂的体积比优选为 1g : (3~15) mL, 更优选为 1g : (4~7) mL, 最优选为 1g : 5.96mL。

本发明对所述混合没有任何特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的过程进行即可。在本发明的实施例中,所述混合为将所述 2-乙酰基-1,2-二氢菲啰啉溶于第二有机溶剂后再加入氧化剂。

在本发明中,所述氧化反应的温度优选为室温,时间优选为 5~10h,更优选为 6~8h。在本发明中,所述氧化反应优选在搅拌的条件下进行,本发明对所述搅拌的转速没有任何特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的转速进行即可。

所述氧化反应完成后,本发明还优选包括依次进行的析出固体、第一过滤、打浆、第二过滤、淋洗和干燥;在本发明中,所述析出固体优选为在所述氧化反应完成后得到的产物体系中加入水或饱和碳酸氢钠水溶液使固体析出。所述水或饱和碳酸氢钠水溶液与第二有机溶剂的体积比优选为 30:13 或 30:15。本发明对所述第一过滤和第二过滤的过程没有任何特

殊的限定，采用本领域技术人员熟知的过程进行即可。在本发明中，所述打浆优选为将所述第一过滤得到的滤饼与甲苯混合在 70°C 的温度下打浆 30min；所述甲苯与醋酸的体积比优选为 20:13。所述淋洗采用的淋洗剂优选为异丙醚；所述干燥优选为烘干；本发明对所述烘干没有任何特殊的限定，采用本领域技术人员熟知的过程进行即可。

下面结合实施例对本发明提供的 2-乙酰基-1,10-菲啰啉的制备方法进行详细的说明，但是不能把它们理解为对本发明保护范围的限定。

实施例 1

将 72g (0.499mol) 8-氨基喹啉，85g (0.867mol) 3-乙酰基丙烯醛、150g 水、100g 醋酸和 200mL 甲醇混合，在氮气气氛下，升温至 60°C，进行加成反应 18h，过滤，得到 118g 4-氧代-3-(喹啉-8-氨基) 戊醛；

将所述 4-氧代-3-(喹啉-8-氨基) 戊醛在 400mL 乙酸乙酯中溶解后，加入 45g 多聚磷酸和 1g 钒酸，加热至回流状态 (77°C)，反应 20h，采用碱水洗掉多聚磷酸，减压回收溶剂，再用醋酸套蒸，得到 109g 2-乙酰基-1,2-二氢菲啰啉；

将所述 2-乙酰基-1,2-二氢菲啰啉在 650mL 醋酸中溶解后，加入 175g 四氯苯醌，室温搅拌 6 小时，加入 1500mL 水析出固体，过滤，用 1000mL 甲苯在 70°C 的温度下打浆 30min，降温至 5°C，过滤，采用异丙醚淋洗，烘干，得到 87g 2-乙酰基-1,10-菲啰啉，总收率为 78.3%，纯度为 98.8%；

将所述 2-乙酰基-1,10-菲啰啉进行核磁测试，测试结果如图 1 所示：¹H NMR 解谱数据是：¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 9.22 (dd, J = 4.3, 1.8 Hz, 1H), 8.68 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 8.56 (dd, J = 8.1, 1.8 Hz, 1H), 8.30 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 8.19 - 8.06 (m, 2H), 7.85 (dd, J = 8.1, 4.3 Hz, 1H), 2.92 (s, 3H)。

实施例 2

将 72g (0.499mol) 8-氨基喹啉，65g (0.66mol) 3-乙酰基丙烯醛、100g 水、50g 质量浓度为 30% 的盐酸和 200mL 甲醇混合，在氮气气氛下，升温至 65°C，进行加成反应 18h，过滤，得到 92g 4-氧代-3-(喹啉-8-氨基) 戊醛；

将所述 4-氧代-3-(喹啉-8-氨基)戊醛在 450mL 乙酸乙酯中溶解后，加入 50g 多聚磷酸，加热至回流状态(77℃)，反应 20h，采用碱水洗掉多聚磷酸，减压回收溶剂，再用醋酸套蒸，得到 70g 2-乙酰基-1,2-二氢菲啰啉；

- 5 将所述 2-乙酰基-1,2-二氢菲啰啉在 750mL 甲苯中溶解，滴加质量浓度为 35%的过氧乙酸 110g，室温搅拌 6 小时，加入到 1500mL 水中搅拌，静置分层，甲苯层水洗，然后升温至 70℃打浆 30min，降温至 5℃，过滤，采用异丙醚淋洗烘干，得到 61g 2-乙酰基-1,10-菲啰啉，纯度为 98.1%；

- 10 将所述 2-乙酰基-1,10-菲啰啉进行核磁测试，测试结果跟实施例 1 的结果相似。

以上所述仅是本发明的优选实施方式，应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明原理的前提下，还可以做出若干改进和润饰，这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

权 利 要 求

1、一种 2-乙酰基-1,10-菲啰啉的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：
骤：

5 在保护气氛中，将 8-氨基喹啉、3-乙酰基丙烯醛、酸和溶剂混合，进行加成反应，得到 4-氧代-3-(喹啉-8-氨基)戊醛；

将所述 4-氧代-3-(喹啉-8-氨基)戊醛、催化剂和第一有机溶剂混合，进行环合反应，得到 2-乙酰基-1,2-二氢菲啰啉；

10 将所述 2-乙酰基-1,2-二氢菲啰啉、氧化剂和第二有机溶剂混合，发生氧化反应，得到所述 2-乙酰基-1,10-菲啰啉。

2、如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述 8-氨基喹啉和 3-乙酰基丙烯醛的摩尔比为 1：(0.9~3.0)。

3、如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述酸包括有机酸或无机酸；

15 所述酸与所述 8-氨基喹啉的质量比为 100：(60~145)。

4、如权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，所述有机酸包括醋酸、多聚磷酸、三氯氧磷、三氟乙酸和三氟甲磺酸中的一种或几种；

所述无机酸包括盐酸、硫酸和砷酸中的一种或几种。

20 5、如权利要求 1~4 任一项所述的制备方法，其特征在于，所述加成反应的温度为 50~65℃，时间为 15~25h。

6、如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述催化剂为多聚磷酸、钒酸、浓盐酸、硫酸、三氟甲磺酸和三氟乙酸中的一种或几种；

所述浓盐酸的质量浓度为 30~36%。

25 7、如权利要求 1 或 6 所述的制备方法，其特征在于，所述 4-氧代-3-(喹啉-8-氨基)戊醛和催化剂的质量比为 1：(0.1~10)。

8、如权利要求 7 所述的制备方法，其特征在于，所述环合反应的温度为 77~82℃，时间为 15~25h。

9、如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述氧化剂为四氯苯醌、二氯二氧基苯醌、高锰酸钾、双氧水、过氧叔丁醇或过氧乙酸。

10、如权利要求 1 或 9 所述的制备方法，其特征在于，所述 2-乙酰基-1,2-二氢菲罗啉和氧化剂的质量比为 (70~120) : (35~200)。

11、如权利要求 10 所述的制备方法，其特征在于，所述氧化反应的温度为室温，时间为 5~10h。

5 12、如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述氧化反应完成后，还包括依次进行的析出固体、第一过滤、打浆、第二过滤、淋洗和干燥。

13、如权利要求 12 所述的制备方法，其特征在于，所述析出固体为在所述氧化反应完成后得到的产物体系中加入水或饱和碳酸氢钠水溶液
10 使固体析出；

所述水或饱和碳酸氢钠水溶液与第二有机溶剂的体积比为 30:13 或 30:15。

14、如权利要求 12 所述的制备方法，其特征在于，所述打浆为将所述第一过滤得到的滤饼与甲苯混合在 70°C 的温度下打浆 30min。

15

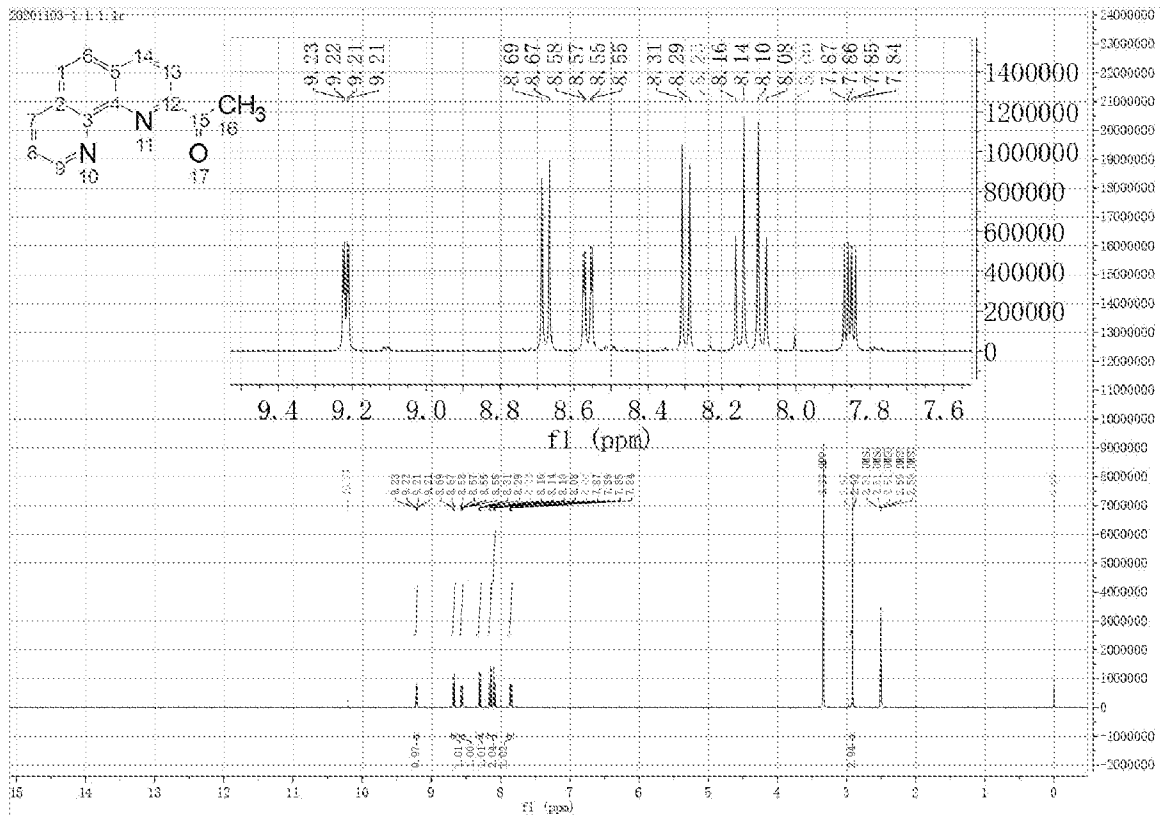


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/139664

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07D 471/04(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07D471/- Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNABS; CNTXT; VEN; WOTXT; USTXT; EPTXT; GBTXT; CATXT; EPTXT; CNKI; 万方; STN; 菲罗啉, 菲咯啉, 菲罗啉, 乙酰基, 氨基喹啉, 乙酰基丙烯酸, 台州市生物医化产业研究院, 台州学院, 韩得满, 李运广, 武承林, 李培贤, phenanthroline, +acetyl+, aminoquinoline, acetyl acrylaldehyde, CAS号72404-92-3, CAS号2653329-22-5, CAS号2653329-23-6, CAS号578-66-5, CAS号5729-47-5		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 112961154 A (TAIZHOU BIOMEDICAL CHEMICAL INDUSTRY RESEARCH INSTITUTE CO., LTD.) 15 June 2021 (2021-06-15) claims 1-10, and description, paragraph [0056]	1-14
A	CN 110003203 A (BEIJING YANLIAN CHEMICAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 12 July 2019 (2019-07-12) entire document	1-14
A	CN 111087394 A (XI'AN MANARECO NEW MATERIALS CO., LTD.) 01 May 2020 (2020-05-01) entire document	1-14
A	CN 108290865 A (HEESUNG MAT LTD.) 17 July 2018 (2018-07-17) entire document	1-14
A	CN 105348281 A (DING, Yuqin) 24 February 2016 (2016-02-24) entire document	1-14
A	CN 105153032 A (ZUNYI MEDICAL UNIVERSITY) 16 December 2015 (2015-12-16) entire document	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 09 February 2022		Date of mailing of the international search report 21 March 2022
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/139664

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 104418915 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al.) 18 March 2015 (2015-03-18) entire document	1-14
A	CN 104418690 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al.) 18 March 2015 (2015-03-18) entire document	1-14
A	CN 103804428 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al.) 21 May 2014 (2014-05-21) entire document	1-14
A	CN 102485733 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al.) 06 June 2012 (2012-06-06) entire document	1-14
A	CN 101239977 A (PEKING UNIVERSITY) 13 August 2008 (2008-08-13) entire document	1-14
A	CN 101903418 A (BASELL POLYOLEFINE GMBH) 01 December 2010 (2010-12-01) entire document	1-14
A	RU 2313525 C1 (INST NEFTEKHIMII I KATALIZA RA) 27 December 2007 (2007-12-27) entire document	1-14
A	GB 454526 A (NL KININEFABRIEK NV) 02 October 1936 (1936-10-02) entire document	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/139664

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	112961154	A	15 June 2021	CN	112961154	B	28 January 2022
CN	110003203	A	12 July 2019	CN	110003203	B	03 July 2020
CN	111087394	A	01 May 2020	None			
CN	108290865	A	17 July 2018	KR	20170064379	A	09 June 2017
				KR	102153447	B1	08 September 2020
				US	2018366652	A1	20 December 2018
				US	10930857	B2	23 February 2021
				WO	2017095157	A1	08 June 2017
				TW	201730180	A	01 September 2017
				TW	1709558	B	11 November 2020
				CN	108290865	B	15 October 2021
CN	105348281	A	24 February 2016	None			
CN	105153032	A	16 December 2015	None			
CN	104418915	A	18 March 2015	CN	104418915	B	06 June 2017
CN	104418690	A	18 March 2015	CN	104418690	B	25 May 2016
CN	103804428	A	21 May 2014	CN	103804428	B	21 December 2016
CN	102485733	A	06 June 2012	CN	102485733	B	14 January 2015
CN	101239977	A	13 August 2008	CN	100582105	C	20 January 2010
CN	101903418	A	01 December 2010	US	2010234548	A1	16 September 2010
				AT	535552	T	15 December 2011
				JP	2011511760	A	14 April 2011
				WO	2009080236	A1	02 July 2009
				EP	2222722	A1	01 September 2010
				EP	2222722	B1	30 November 2011
RU	2313525	C1	27 December 2007	None			
GB	454526	A	02 October 1936	None			

<p>A. 主题的分类</p> <p>C07D 471/04(2006.01) i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																										
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C07D471/-</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNABS;CNTXT;VEN;WOTXT;USTXT;EPTXT;GBTXT;CATXT;EPTXT;CNKI;万方;STN: 菲罗啉, 菲咯啉, 菲罗啉, 乙酰基, 氨基喹啉, 乙酰基丙烯醛, 台州市生物医化产业研究院, 台州学院, 韩得满, 李运广, 武承林, 李培贤, phenanthroline, +acetyl+, aminoquinoline, acetyl acrylaldehyde, CAS号72404-92-3, CAS号2653329-22-5, CAS号2653329-23-6, CAS号578-66-5, CAS号5729-47-5</p>																										
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 112961154 A (台州市生物医化产业研究院有限公司) 2021年6月15日 (2021 - 06 - 15) 权利要求1-10, 说明书第[0056]段</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 110003203 A (北京燕联化工技术有限公司) 2019年7月12日 (2019 - 07 - 12) 全文</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 111087394 A (西安瑞联新材料股份有限公司) 2020年5月1日 (2020 - 05 - 01) 全文</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 108290865 A (喜星素材株式会社) 2018年7月17日 (2018 - 07 - 17) 全文</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105348281 A (丁玉琴) 2016年2月24日 (2016 - 02 - 24) 全文</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105153032 A (遵义医学院) 2015年12月16日 (2015 - 12 - 16) 全文</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104418915 A (中国石油化工股份有限公司等) 2015年3月18日 (2015 - 03 - 18) 全文</td> <td>1-14</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 112961154 A (台州市生物医化产业研究院有限公司) 2021年6月15日 (2021 - 06 - 15) 权利要求1-10, 说明书第[0056]段	1-14	A	CN 110003203 A (北京燕联化工技术有限公司) 2019年7月12日 (2019 - 07 - 12) 全文	1-14	A	CN 111087394 A (西安瑞联新材料股份有限公司) 2020年5月1日 (2020 - 05 - 01) 全文	1-14	A	CN 108290865 A (喜星素材株式会社) 2018年7月17日 (2018 - 07 - 17) 全文	1-14	A	CN 105348281 A (丁玉琴) 2016年2月24日 (2016 - 02 - 24) 全文	1-14	A	CN 105153032 A (遵义医学院) 2015年12月16日 (2015 - 12 - 16) 全文	1-14	A	CN 104418915 A (中国石油化工股份有限公司等) 2015年3月18日 (2015 - 03 - 18) 全文	1-14
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
PX	CN 112961154 A (台州市生物医化产业研究院有限公司) 2021年6月15日 (2021 - 06 - 15) 权利要求1-10, 说明书第[0056]段	1-14																								
A	CN 110003203 A (北京燕联化工技术有限公司) 2019年7月12日 (2019 - 07 - 12) 全文	1-14																								
A	CN 111087394 A (西安瑞联新材料股份有限公司) 2020年5月1日 (2020 - 05 - 01) 全文	1-14																								
A	CN 108290865 A (喜星素材株式会社) 2018年7月17日 (2018 - 07 - 17) 全文	1-14																								
A	CN 105348281 A (丁玉琴) 2016年2月24日 (2016 - 02 - 24) 全文	1-14																								
A	CN 105153032 A (遵义医学院) 2015年12月16日 (2015 - 12 - 16) 全文	1-14																								
A	CN 104418915 A (中国石油化工股份有限公司等) 2015年3月18日 (2015 - 03 - 18) 全文	1-14																								
<p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																										
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																										
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2022年2月9日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2022年3月21日</p>																								
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>陈昊</p> <p>电话号码 (86-28)62968537</p>																								

C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 104418690 A (中国石油化工股份有限公司等) 2015年3月18日 (2015 - 03 - 18) 全文	1-14
A	CN 103804428 A (中国石油化工股份有限公司等) 2014年5月21日 (2014 - 05 - 21) 全文	1-14
A	CN 102485733 A (中国石油化工股份有限公司等) 2012年6月6日 (2012 - 06 - 06) 全文	1-14
A	CN 101239977 A (北京大学) 2008年8月13日 (2008 - 08 - 13) 全文	1-14
A	CN 101903418 A (巴塞尔聚烯烃股份有限公司) 2010年12月1日 (2010 - 12 - 01) 全文	1-14
A	RU 2313525 C1 (INST NEFTEKHIMII I KATALIZA RA) 2007年12月27日 (2007 - 12 - 27) 全文	1-14
A	GB 454526 A (NL KININEFABRIEK NV) 1936年10月2日 (1936 - 10 - 02) 全文	1-14

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/139664

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	112961154	A	2021年6月15日	CN 112961154 B	2022年1月28日
CN	110003203	A	2019年7月12日	CN 110003203 B	2020年7月3日
CN	111087394	A	2020年5月1日	无	
CN	108290865	A	2018年7月17日	KR 20170064379 A	2017年6月9日
				KR 102153447 B1	2020年9月8日
				US 2018366652 A1	2018年12月20日
				US 10930857 B2	2021年2月23日
				WO 2017095157 A1	2017年6月8日
				TW 201730180 A	2017年9月1日
				TW 1709558 B	2020年11月11日
				CN 108290865 B	2021年10月15日
CN	105348281	A	2016年2月24日	无	
CN	105153032	A	2015年12月16日	无	
CN	104418915	A	2015年3月18日	CN 104418915 B	2017年6月6日
CN	104418690	A	2015年3月18日	CN 104418690 B	2016年5月25日
CN	103804428	A	2014年5月21日	CN 103804428 B	2016年12月21日
CN	102485733	A	2012年6月6日	CN 102485733 B	2015年1月14日
CN	101239977	A	2008年8月13日	CN 100582105 C	2010年1月20日
CN	101903418	A	2010年12月1日	US 2010234548 A1	2010年9月16日
				AT 535552 T	2011年12月15日
				JP 2011511760 A	2011年4月14日
				WO 2009080236 A1	2009年7月2日
				EP 2222722 A1	2010年9月1日
				EP 2222722 B1	2011年11月30日
RU	2313525	C1	2007年12月27日	无	
GB	454526	A	1936年10月2日	无	