



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105524016 B

(45)授权公告日 2018.07.06

(21)申请号 201510767227.3

C07D 279/18(2006.01)

(22)申请日 2015.11.11

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

US 2360295 A, 1944.10.10, 实施例2.

申请公布号 CN 105524016 A

JP 特开平7-138243 A, 1995.05.30, 全文.

US 2781318 A, 1957.02.12, 全文.

(43)申请公布日 2016.04.27

CN 104496938 A, 2015.04.08, 说明书第

(73)专利权人 中国科学院宁波材料技术与工程研究所

[0003]段、第[0007]-[0011]段、第[0017]段, 实施例2、3.

地址 315201 浙江省宁波市镇海区庄市大道519号

CN 101234315 A, 2008.08.06, 全文.

CN 101417986 A, 2009.04.29, 全文.

(72)发明人 刘升高 丁东源 王志刚 王声培 曾红玲

张少华等. 吩噻嗪合成工艺的研究. 《湖南化工》. 1994, (第2期), 第37-39页.

(74)专利代理机构 南京利丰知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 32256

田烈光. 吩噻嗪的制备、性质和应用. 《合成润滑材料》. 2000, (第4期), 第1.1.2-1.1.3节、第1.4.2节.

代理人 王锋

审查员 袁腊梅

(51) Int. Cl.

C07D 279/20(2006.01)

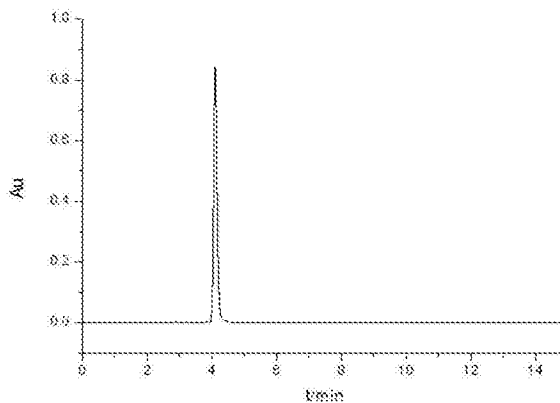
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

吩噻嗪和/或其衍生物的合成方法及应用

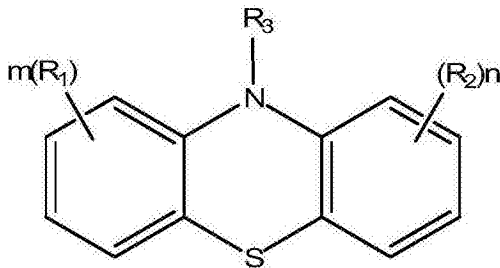
(57)摘要

本发明公开了一种吩噻嗪和/或其衍生物的合成方法,其包括:将二苯胺和/或二苯胺衍生物、硫磺和固体酸催化剂混合后置于保护性气氛中充分反应,再经后处理而获得吩噻嗪和/或吩噻嗪衍生物。本发明还公开了所述吩噻嗪和/或其衍生物用途。本发明提供的吩噻嗪和/或其衍生物的合成方法是一种安全节能、绿色环保的工艺,其工艺操作简单,条件温和,反应周期短,便于控制,工艺过程安全性高,生产过程能耗低,产率高,产品纯度高,反应过程中无需添加水、有机溶剂等,后处理简单,另外原料及固体酸催化剂等来源广泛,廉价易得,并且固体酸催化剂还可回收重复利用,成本低,适于规模化生产。



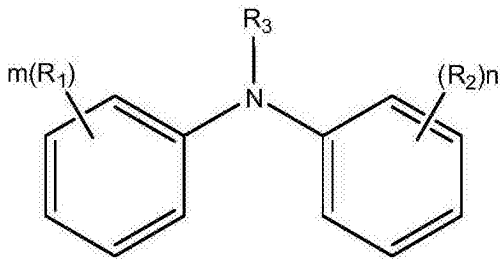
1. 一种吩噻嗪和/或其衍生物的合成方法,其特征在于包括:将二苯胺和/或二苯胺衍生物、硫磺和固体酸催化剂混合后置于保护性气氛中充分反应,再经后处理而获得吩噻嗪和/或吩噻嗪衍生物;

所述吩噻嗪或吩噻嗪衍生物具有下式所示结构:



其中, $R_1, R_2, R_3$ 独立的选自氢、卤素、芳香环、 $C_1 \sim C_{10}$ 直链或支链烷基, $m, n$ 选自1~4中的任意整数, $R_1, R_2, R_3$ 相同或者不同;

所述二苯胺和/或二苯胺衍生物的结构如下式所示:



其中, $R_1, R_2, R_3$ 独立的选自氢、卤素、芳香环、 $C_1 \sim C_{10}$ 直链或支链烷基, $m, n$ 选自1~4中的任意整数, $R_1, R_2, R_3$ 相同或者不同;

所述固体酸催化剂选自以游离酸活化的酸性白土,所述游离酸活化的酸性白土的制备方法为:以游离酸对白土进行酸处理,游离酸与白土的质量比为0.3~5:1,处理温度为15~120℃,时间为0.5~7h,之后干燥,并在100~300℃焙烧1.5~5h,所述游离酸采用对甲苯磺酸。

2. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于:所述合成方法中采用的反应温度为50℃~500℃。

3. 根据权利要求2所述的合成方法,其特征在于:所述合成方法中采用的反应温度为110℃~300℃。

4. 根据权利要求3所述的合成方法,其特征在于:所述合成方法中采用的反应温度为110℃~250℃。

5. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于:用以形成所述保护性气氛的气体选自氩气、二氧化碳和氮气中的任一种或两种以上的组合。

6. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于,所述合成方法还包括:以碱液吸收反应中产生的硫化氢气体。

7. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于:所述二苯胺和/或二苯胺衍生物与硫磺的摩尔比为1:0.5~6。

8. 根据权利要求7所述的合成方法,其特征在于:所述二苯胺和/或二苯胺衍生物与硫磺的摩尔比为1:1~4。

9. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于:所述二苯胺和/或二苯胺衍生物与固体酸催化剂的质量比为1:0.02~0.65。

10. 根据权利要求9所述的合成方法,其特征在于:所述二苯胺和/或二苯胺衍生物与固体酸催化剂的质量比为1:0.1~0.4。

11. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于,所述后处理包括:在所述反应完成后,对所获粗产物进行纯化处理,所述纯化处理包括以有机溶剂将所述粗产物溶解、碱液洗涤和脱除溶剂的组合步骤。

12. 根据权利要求11所述的合成方法,其特征在于,所述后处理包括:在常温下将所获粗产物溶于有机溶剂中,并除去其中的不溶物,余留清液以碱液洗涤后,分离出有机相,并蒸发除去其中的有机溶剂,再经干燥处理,进而获得目标产物。

13. 根据权利要求12所述的合成方法,其特征在于:所述干燥处理的温度为20℃~180℃。

14. 根据权利要求13所述的合成方法,其特征在于:所述干燥处理的温度为20℃~120℃。

15. 根据权利要求14所述的合成方法,其特征在于:所述干燥处理的温度为50℃~100℃。

16. 根据权利要求12所述的合成方法,其特征在于:所述干燥处理的时间为0.5h~20h。

17. 根据权利要求16所述的合成方法,其特征在于:所述干燥处理的时间为2h~10h。

18. 根据权利要求17所述的合成方法,其特征在于:所述干燥处理的时间为3h~8h。

19. 根据权利要求18所述的合成方法,其特征在于:所述有机溶剂采用丙酮、乙酸乙酯、乙醇、甲醇、甲苯、二甲苯、石油醚、二氯甲烷中的任意一种或两种以上的组合。

20. 根据权利要求11或12所述的合成方法,其特征在于:所述碱液选自包含氢氧化钠、碳酸钠、氢氧化钙、氢氧化钾、氨水和硫代硫酸钠中任意一种或两种以上的组合的溶液。

21. 一种组合物的制备方法,其特征在于包括:

采用权利要求1-20中任一项所述的方法制备吩噻嗪和/或吩噻嗪衍生物;

将所述吩噻嗪和/或吩噻嗪衍生物与一种以上辅助物质组配而形成所述组合物。

## 吩噻嗪和/或其衍生物的合成方法及应用

### 技术领域

[0001] 本发明特别涉及一种吩噻嗪和/或其衍生物的合成方法及应用。

### 背景技术

[0002] 油品、塑料、橡胶等在使用过程中,因热、光或氧的作用,其分子中的化学键会发生断裂,生成活泼的自由基和氢过氧化物,氢过氧化物进一步发生分解反应,会生成烃氧自由基和羟基自由基。这些自由基可以引发一系列的自由基链式反应,导致有机化合物的结构和性质发生根本变化。传统的解决方法是在油品、塑料、橡胶中加入一种或多种抗氧剂(又称防老剂),籍以消除活泼的自由基,或者促使氢过氧化物的分解,阻止链式反应的进行,从而延缓或抑制物质氧化过程的进行,阻止物质的老化并延长其使用寿命。

[0003] 吩噻嗪,别名硫化二苯胺,是常用抗氧剂的一种,其可应用于润滑油内,也可用于药物、染料的合成,以及合成材料用助剂等(例如醋酸乙烯脂的阻聚剂,橡胶用防老剂的原料);还用作牲畜驱虫药,果树杀虫剂等。

[0004] 目前,吩噻嗪及其衍生物主要是通过二苯胺及其衍生物及硫磺在不同催化剂的作用下合成,现有的催化剂主要有三种:碘单质、三氯化铝、活性土。例如,US2360295A、US2415363A、US2433658A、US2587662A、US2781318A、US3536706A、US5413737A、US5520848A、CN101234315B、CN104496938A等公开了以碘单质作为催化剂合成吩噻嗪及衍生物的方法,但碘催化剂价格昂贵,同时后处理过程需采用蒸馏、苯重结晶等操作,因此能耗较高,生产成本高。又例如,US5520848A、CN104496938A等专利文献及一些非专利文献(例如田烈光等,合成润滑材料.2000年第4期20页)等公开了以三氯化铝作为催化剂合成吩噻嗪及其衍生物的方法,虽然这些方法中采用的三氯化铝催化剂比碘催化剂廉价,但工艺条件苛刻,并会引入卤化物,且导致较为严重的环境污染,因而已被淘汰。又例如,田烈光等(合成润滑材料,2000年第4期20页)以及JP3273271957A等公开了以活性土作为催化剂合成吩噻嗪的方法,这些工艺中采用活性土作催化剂,其更为廉价易得,且环境友好,但其后处理仍需采用蒸馏和苯重结晶方法,成本及能耗仍较高。

### 发明内容

[0005] 本发明的主要目的在于提供一种吩噻嗪和/或其衍生物的合成方法,以克服现有技术中的不足。

[0006] 为实现前述发明目的,本发明采用的技术方案包括:

[0007] 在一些实施例中提供了一种吩噻嗪和/或其衍生物的合成方法,其包括:将二苯胺和/或二苯胺衍生物、硫磺和固体酸催化剂混合后置于保护性气氛中充分反应,再经后处理而获得吩噻嗪和/或吩噻嗪衍生物。

[0008] 其中,所述固体酸催化剂包括含有游离酸的酸性白土,以游离酸活化的酸性白土、硅胶、蒙脱土、硅藻土、活性炭、沸石、分子筛、多孔陶瓷、氧化铝、氧化锆、氮化硅,碳化硅和石墨中的任意一种或两种以上的组合,且不限于此。

[0009] 在一些较为具体的实施案例中,所述后处理包括:在所述反应完成后,对所获粗产物进行纯化处理,所述纯化处理包括以有机溶剂将所述粗产物溶解、碱液洗涤和脱除溶剂的组合步骤。

[0010] 本发明的另一目的还在于提供所述吩噻嗪和/或其衍生物以及其合成方法的应用。

[0011] 与现有技术相比,本发明的有益效果至少在于:

[0012] (1) 本发明提供的合成方法在反应过程中采用的固体酸催化剂及其余原料均廉价易得,来源广泛,并能使合成反应进行地更为彻底,且有效减少了副反应的发生,进而使目标产物的产率大幅提升,同时还使合成反应的工艺操作更为简单,工艺条件更为温和可控,工艺过程安全性更高,能耗更低;

[0013] (2) 本发明提供的合成方法在反应过程中无需添加水、有机溶剂等,后处理工序简单易操作,特别是通过采用碱液洗涤工序,还可进一步提升目标产品的产率和纯度,另外还可将固体酸催化剂等回收重复利用,有助于进一步降低成本。

[0014] 总之,本发明的吩噻嗪和/或其衍生物的合成方法是一种具有安全节能、绿色环保和低成本等诸多优点的工艺,适于规模化生产。

## 附图说明

[0015] 图1是实施例2所获最终产品的HPLC(高效液相色谱)图。

## 具体实施方式

[0016] 如前所述,鉴于现有技术中的不足,本案发明人经长期研究和大量实践,特提出本发明的技术方案,并获得了出乎意料的良好技术效果。如下将对本发明的技术方案进行较为详细的解释说明。

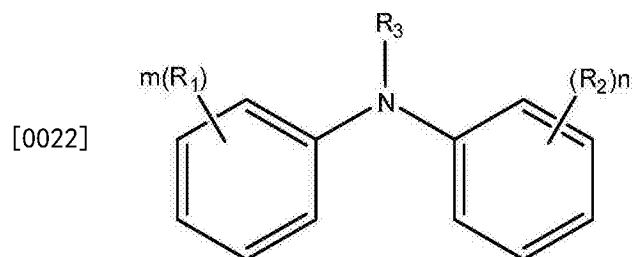
[0017] 本发明的一个方面提供了一种吩噻嗪和/或其衍生物的合成方法,其主要是基于固体酸催化剂而实施。

[0018] 在一些实施例中,所述合成方法包括:将二苯胺和/或二苯胺衍生物、硫磺和固体酸催化剂混合后置于保护性气氛中充分反应,再经后处理而获得吩噻嗪和/或吩噻嗪衍生物。

[0019] 特别是,在一些实施例中,优选在完全没有有机溶剂、水等溶剂存在的条件下,将二苯胺和/或二苯胺衍生物、硫磺和固体酸催化剂混合后置于保护性气氛中充分反应,再经后处理而获得吩噻嗪和/或吩噻嗪衍生物。

[0020] 其中,所述“充分反应”是指反应至混合反应体系中不继续产生硫化氢。

[0021] 其中,所述二苯胺和/或二苯胺衍生物的结构如下式所示:



[0023] 其中 $R_1, R_2, R_3$ 独立的选自氢、卤素、芳香环、 $C_1 \sim C_{10}$ 直链或支链烷基,  $m, n$ 选自1~4中的任意整数,  $R_1, R_2, R_3$ 相同或者不同。

[0024] 其中, 所述固体酸催化剂包括含有游离酸的酸性白土, 以游离酸活化的酸性白土、硅胶、蒙脱土、硅藻土、活性炭、沸石、分子筛、多孔陶瓷、氧化铝、氧化锆、氮化硅、碳化硅、石墨中的任意一种或两种以上的组合, 且不限于此。

[0025] 优选的, 所述固体酸催化剂选自以游离酸活化的酸性白土, 其中所述游离酸可包括无机酸和/或有机酸。

[0026] 其中, 所述无机酸可包括硫酸、盐酸、硝酸、次氯酸、氢氰酸、亚硫酸、磷酸、多聚磷酸、磷钨酸、氢氟酸、高氯酸、硼酸、溴酸、碳酸中的任意一种或两种以上的组合, 且不限于此。

[0027] 其中, 所述有机酸可包括甲酸、草酸、乙酸、丙酸、三氟乙酸、苯甲酸、甲磺酸、叔戊酸、烷基苯磺酸中的任意一种或两种以上的组合, 且不限于此。

[0028] 优选的, 所述烷基苯磺酸的烷基选自 $C_1 \sim C_{28}$ 的直链烷基或者带有支链的烷基, 其中烷基分布在邻位、间位或对位。

[0029] 在一些较佳实施案例中, 所述游离酸活化的酸性白土的制备方法可以包括: 以游离酸对白土进行酸处理, 游离酸与白土的质量比为0.3~5:1, 处理温度为15~120℃, 时间为0.5~7h, 之后干燥, 并在100~300℃焙烧1.5~5h。

[0030] 在一些实施例中, 所述合成方法中采用的反应温度为50℃~500℃, 优选为110℃~300℃, 尤其优选为110℃~250℃。

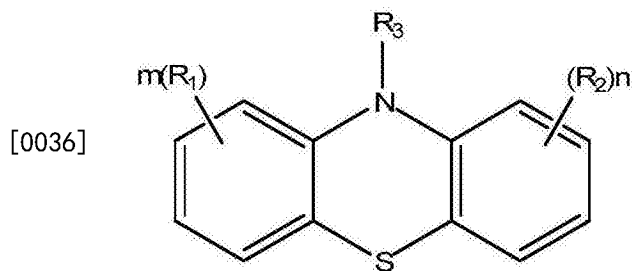
[0031] 在一些实施例中, 用以形成所述保护性气氛的气体包括惰性气体(例如氩气)、二氧化碳和氮气中的任一种或两种以上的组合, 且不限于此。

[0032] 在一些实施例中, 所述合成方法还可包括: 以碱液吸收反应中产生的硫化氢气体。

[0033] 在一些实施例中, 所述二苯胺和/或二苯胺衍生物与硫的摩尔比为1:0.5~6, 尤其优选为1:1~4。

[0034] 在一些实施例中, 所述二苯胺和/或二苯胺衍生物与固体酸催化剂的质量比为1:0.02~0.65, 优选为1:0.1~0.4。

[0035] 进一步的, 所述吩噻嗪和/或吩噻嗪衍生物具有下式所示结构:



[0037] 其中,  $R_1, R_2, R_3$ 独立的选自氢、卤素、芳香环、 $C_1 \sim C_{10}$ 直链或支链烷基,  $m, n$ 选自1~4中的任意整数,  $R_1, R_2, R_3$ 相同或者不同。

[0038] 在一些实施例中, 所述后处理包括: 在所述反应完成后, 对所获粗产物进行纯化处理, 所述纯化处理包括以有机溶剂将所述粗产物溶解、碱液洗涤和脱除溶剂的组合步骤。

[0039] 进一步的, 所述有机溶剂包括酮类(例如丙酮)、酯类、卤代烷烃类、醇类、醚类、芳香烃类溶剂中的任意一种或两种以上的组合, 且不限于此。优选的, 所述有机溶剂包括丙

酮、乙酸乙酯、乙醇、甲醇、甲苯、二甲苯、石油醚、二氯甲烷中的任意一种或两种以上的组合。

[0040] 进一步的,所述碱液选自包含氢氧化钠、碳酸钠、氢氧化钙、氢氧化钾、氨水和硫代硫酸钠中任意一种或两种以上的组合的溶液,且不限于此。

[0041] 在一些较为具体的实施案例中,所述后处理包括:在常温下将所获粗产物溶于有机溶剂中,并采用过滤等方式除去其中的不溶物,余留清液以碱液洗涤后,分离出有机相,并蒸馏除去其中的有机溶剂,再经干燥处理,进而获得目标产物。

[0042] 其中,干燥处理的方式可以选用业界已知的任何合适方式,例如真空烘干或者红外烘干。

[0043] 所述干燥处理的温度为 $20^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ ,尤其优选为 $20^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ ,进一步优选为 $50^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 。

[0044] 所述干燥处理的时间为 $0.5\text{h}\sim 20\text{h}$ ,尤其优选为 $2\text{h}\sim 10\text{h}$ ,进一步优选为 $3\text{h}\sim 8\text{h}$ 。

[0045] 其中,可以采用蒸馏等方式除去有机相中的有机溶剂。

[0046] 在一些尤为具体的实施案例中,所述合成方法可以包括:

[0047] (1) 合成粗品

[0048] 在反应容器中加入二苯胺及其衍生物、硫磺和固体酸催化剂,通入惰性气体,在常压和合适温度下充分反应,获得粗品,而产生的硫化氢气体通入碱液吸收装置使之与碱液反应。

[0049] (2) 纯化后处理

[0050] 将粗品常温溶解,加碱液洗涤,分液,过滤,蒸馏除去有机溶剂,真空或者红外烘干,获得目标产物。

[0051] 本发明的另一个方面还提供了由所述合成方法制备的吩噻嗪和/或吩噻嗪衍生物。

[0052] 本发明的又一个方面还提供了所述吩噻嗪和/或其衍生物的应用。

[0053] 例如,在一些实施例中提供了一种组合物,其包含所述的吩噻嗪和/或吩噻嗪衍生物。

[0054] 例如,在一些实施例中提供一种组合物的制备方法,其包括:

[0055] 采用所述的合成方法制备吩噻嗪和/或吩噻嗪衍生物;

[0056] 将所述吩噻嗪和/或吩噻嗪衍生物与一种以上辅助物质组配而形成所述组合物。

[0057] 其中,所述组合物包括润滑油添加剂组合物、润滑油组合物、塑料、橡胶中的任意一种。

[0058] 更为具体的,例如,所述的吩噻嗪和/或吩噻嗪衍生物可作为抗氧剂的活性组分应用于润滑油组合物内。又例如,所述的吩噻嗪和/或吩噻嗪衍生物可作为抗老剂的活性组分应用于塑料或橡胶组合物内。

[0059] 下面将结合若干实施例对本发明实施例中的技术方案进行详细的描述,显然,所描述的实施例仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0060] 如下实施例中采用的固体酸催化剂选自含有游离酸的酸性白土、以游离酸活化的

酸性白土、硅胶、蒙脱土、硅藻土、活性炭、沸石、分子筛、多孔陶瓷、氧化铝、氧化锆、氮化硅、碳化硅、石墨,特别是以游离酸活化的酸性白土。例如,其中典型游离酸活化的酸性白土可以如下方法制备:以游离酸对白土进行酸处理,游离酸与白土的质量比为0.3~5:1,处理温度为15~120℃,时间为0.5~7h,之后干燥,并在100~300℃焙烧1.5~5h,其中所述游离酸可包括无机酸,例如硫酸、盐酸、硝酸、次氯酸、氢氰酸、亚硫酸、磷酸、多聚磷酸、磷钨酸、氢氟酸、高氯酸、硼酸、溴酸、碳酸,也可以是有机酸,例如甲酸、草酸、乙酸、丙酸、三氟乙酸、苯甲酸、甲磺酸、叔戊酸、烷基苯磺酸等,其中烷基选自C1~C28的直链烷基或者带有支链的烷基,其中烷基分布在邻位、间位或对位。

[0061] 实施例1取约3.0~3.5克二苯胺,约1.4~1.5克硫磺,约0.5~0.7克固体酸催化剂加入三口烧瓶中,加热至约50℃~75℃反应,直至不产生硫化氢气体为止,反应过程中一直通入惰性气体,反应完成后获得吩噻嗪粗品。对该粗品纯度进行测试,结果可知,粗品纯度平均约80.0%。

[0062] 实施例2取约3.0~3.5克二苯胺,约1.8~2.0克硫磺,约0.8~1.0克固体酸催化剂于100ml的三口烧瓶中加热110~145℃反应,直至不产生硫化氢气体为止,反应过程中一直通入惰性气体,反应完成后所获吩噻嗪粗品。将该粗品以25ml~30ml乙酸乙酯溶解,过滤,将滤液用硫代硫酸钠溶液洗涤,分液,取有机相,蒸馏除去乙酸乙酯,60℃真空干燥箱烘5h,得最终产品,其产率平均约80.0%,纯度可达98%以上(如图1所示),熔点约182.49~184.13℃。

[0063] 实施例3取约15.0~17.5克二苯胺,约9.0~10.0克硫磺,约4.0~5.0克固体酸催化剂于500ml的三口烧瓶中,加热至约110~145℃反应,直至不产生硫化氢气体为止,反应过程中一直通入惰性气体,反应结束后获得粗品,再溶于125ml~150ml的石油醚,过滤,取滤液,将其用氢氧化钠溶液洗涤,分液,取有机相,蒸馏除去石油醚,60℃真空干燥箱烘5h,得吩噻嗪。产率平均约81.1%,纯度平均约92.3%。

[0064] 实施例4取约27.0~28.5克4,4'-二叔丁基-二苯胺,约15.0~17.0克硫磺,约9.5~11.0克固体酸催化剂于500ml的三口瓶中,加热至约275~300℃反应,直至不产生硫化氢气体为止,反应过程中一直通入惰性气体,反应结束后获得粗品,再溶于200~250ml的正己烷,过滤,取滤液,将其用碳酸钠溶液洗涤,分液,取有机相,蒸馏除去正己烷,60℃真空干燥箱烘约5h,得3,7-二叔丁基-吩噻嗪。产率平均约81.0%,纯度平均约91.0%。

[0065] 实施例5取约37.80~39.30克4,4'-二(1,1,3,3-四甲基-丁基)-二苯胺,约17.0~18.0克硫磺,约9.05~11.33克固体酸催化剂于500ml的三口瓶中,加热至约480~500℃反应,直至不产生硫化氢气体为止,反应过程中一直通入惰性气体,反应结束后获得粗品,再溶于200~250ml的甲苯,过滤,取滤液,将其用氢氧化钾溶液洗涤,分液,取有机相,蒸馏除去甲苯,60℃真空干燥箱烘约5h,得3,7-二(1,1,3,3-四甲基-丁基)-吩噻嗪。产率平均约78.0%,纯度平均约88.0%。

[0066] 对照例1:本对照例与实施例2基本相同,但采用活性土替换了其中的固体酸催化剂,所获粗品的平均纯度约60.4%,粗品按实施例2方案纯化后,所获产品的平均产率约60.0%,平均纯度约68.0%。

[0067] 对照例2:本对照例与实施例2基本相同,但后处理过程中未采用碱液洗涤操作,所获产品的平均产率约82.0%,平均纯度约88.0%。



[0068] 需要说明的是,如上实施例所采用的各种反应参与物及工艺条件均是较为典型的范例,但经过本案发明人大量试验验证,于上文所列出的其它不同类型的反应参与物及其它工艺条件等也均是适用的,并也均可达成本发明所声称的技术效果。

[0069] 又及,在本文中,术语“包括”、“包含”或者其任何其他变体意在涵盖非排他性的包含,从而使得包括一系列要素的过程、方法、物品或者设备不仅包括那些要素,而且还包括没有明确列出的其他要素,或者是还包括为这种过程、方法、物品或者设备所固有的要素。

[0070] 应当理解,以上所述仅是本发明的具体实施方式,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。

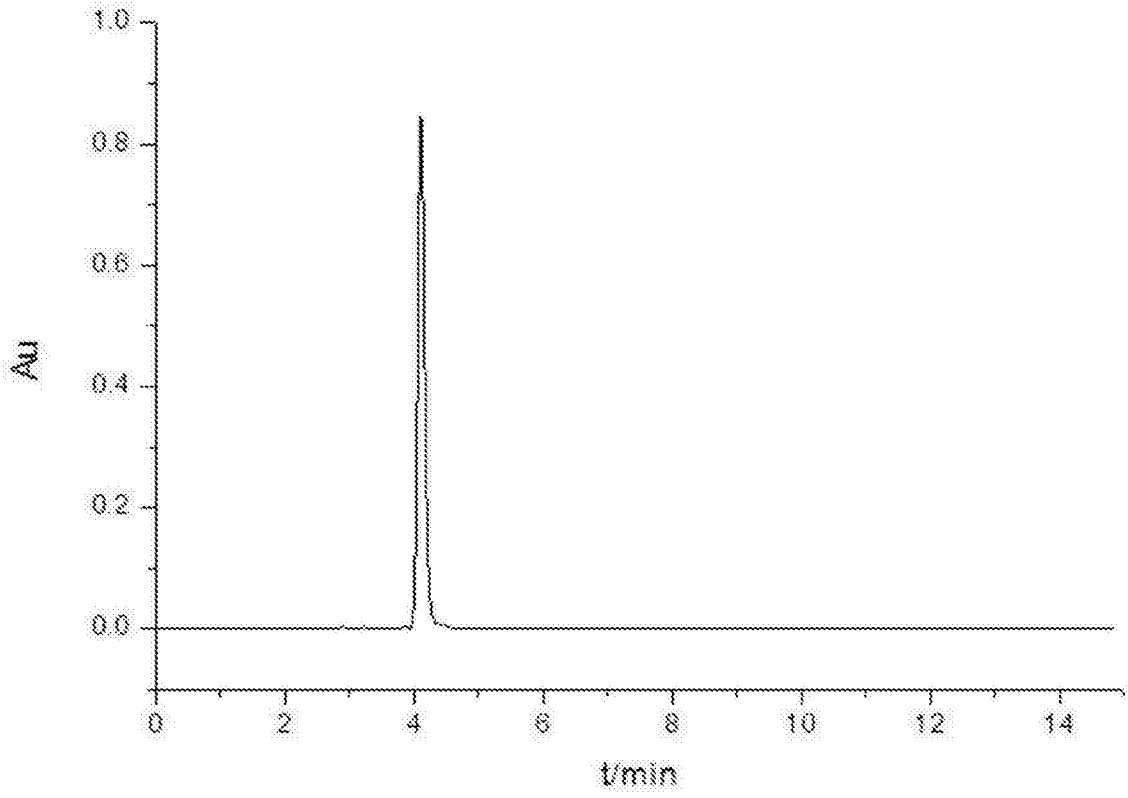


图1