

89.1.10 (中)

公告本

A4
C4

申請日期	87.11.27.
案號	87115439
類別	C07D 233/00

中文說明書修正本(89年1月)

(以上各欄由本局填註)

<p>發明專利說明書 474923</p> <p>發新 明型 專 利 說 明 書</p>		
一、發明 名稱	中文	製備吡氧基咪唑啉之方法
	英文	PROCESS FOR THE PREPARATION OF IMIDAZOLINE NITROXYL
二、發明 創作人	姓名	1.雷恩尼德 比 佛露史達凱 2.史蒂芬 恩 法根
	國籍	1.俄羅斯 2.美國
	住、居所	1.俄國諾維斯博司克三十大廈詹奇納亞街10號 2.美國麻州紐頓谷市威森頓路134號
三、申請人	姓名 (名稱)	美商有利來路化學公司
	國籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國康乃狄格州梅得伯利市世界總部
	代表 姓名	雷蒙 D. 湯普森

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區)	申請專利，申請日期：	案號：	， <input type="checkbox"/> 有 <input type="checkbox"/> 無主張優先權
美國	1997年9月26日	08/938,895	<input type="checkbox"/> 有 <input type="checkbox"/> 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝 · 訂 · 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

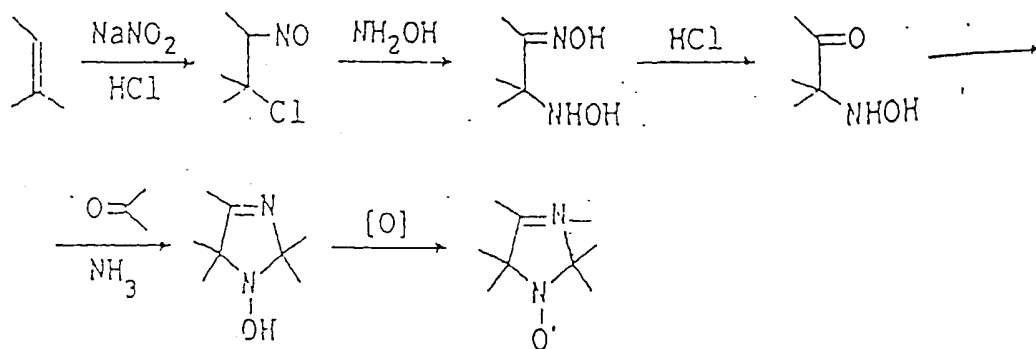
五、發明說明(1)

發明背景

本發明係有關製備咪唑啉衍生物的方法，例如吡氧基咪唑啉水合物如 2,2,4,5,5-五甲基-3-咪唑啉-1-氧基，一種已知的聚合抑制劑。

第二胺氧化成對應的吡氧基可經由使用含水過氧化氫在過錫的離子存在中完成。(O. L. Lebedev, et al. Doklady Akad. Nauk. SSSr 140, 1327 (1961); and O. L. Lebedev, et al., CA, 56, 15479f (1962))。美國專利第 4,665,185 號述及具有 5-或 6-員環的吡氧基化合物之製備，其中係用一氫過氧化物在作為觸觸的第 IVb, Vb, VIb, VIIb 或 VIII 族金屬之金屬族，金屬氧化物，金屬乙醯丙酮化物或金屬烷氧化物存在中將在惰性溶劑內的立體阻礙環沈胺予以氧化。

如 Volodarsky et al., "Synthesis and Reactions of α -Hydroxylamino-oximes", Synthesis No. 9, pp. 704-715 (1986) 中所述者，雜環 N-氧化物與咪唑啉氮氧化物係依下列五步驟程序製備的：



五、發明說明(2)

該氮氧化物係先將烯用亞硝酸鈉和鹽酸予以反應產生二聚物型亞硝基氯化物進行製備。然後將該二聚物型亞硝基氯化物與羥胺反應而得 α 羥胺基-肟，其隨後經水解而得 α 羥胺基酮。該 α 羥胺基酮即與氨和酮反應得到1-羥基-3-咪唑啉衍生物，其可經氧化而提供對應的咪唑啉氮氧化物。

由於 Voldarsky et al. 合成法中所用羥胺反應物係相當昂貴者，因此經由避免用到羥胺的合成途徑來製備吡氧基咪唑啉係有利者。此外也宜於採用比 Voldarsky et al. 方法較為簡單的方法來製備吡氧基咪唑啉。

發明概述

根據本發明，提出一種製備吡氧基咪唑啉的方法，其包括：

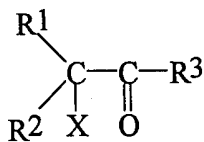
- a) 將鹵素酮與氨水和羰基化合物，同時或依次地反應而得咪唑啉水合物；
- b) 回收實質純形式的咪唑啉水合物；
- c) 將所回收的咪唑啉水合物溶在含水介質內；
- d) 將溶解的咪唑啉水合物氧化而得吡氧基咪唑啉。

本發明方法提供一種比上述 Voldarsky et al. supra. 五段式方法更為經濟的製備吡氧基咪唑啉之程序。

較佳實施例之說明

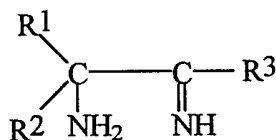
起始鹵素酮較佳者為有下列通式者：

五、發明說明(3)



式中 R^1 ， R^2 和 R^3 ，可相同或相異，為氫或烷基，芳基，環烷基，烷芳基，芳烷基或雜環基，或彼等經取代的衍生物；其中 R^1 ， R^2 和 R^3 中的任何兩者可連接在一起形成一環狀部份體；且 X 為鹵素；但其限制條件為 R^1 與 R^2 中至少有一者係氫以外者。可用的鹵素酮包括 3-氯-3-甲基-2-酮，3-氯-3-甲基-2-戊酮，3-氯-3-甲基-2-己酮，3-氯-3-甲基-2-庚酮，3-溴-3-甲基-2-丁酮，3-溴-3-甲基-2-戊酮，3-溴-3-甲基-2-己酮，3-溴-3-甲基-2-庚酮，等。於前述鹵素酮中，較佳者為 3-氯-3-甲基-2-丁酮。

所選鹵素酮與氨水反應產生胺基酮為過渡中間體。此中間體與額外的氨水反應而得具下列通式的胺基亞胺



式中 R^1 ， R^2 和 R^3 皆具有前述意義。

鹵素酮和氨水的反應通常是在採用適當溶劑，如醇例如乙醇，甲醇，丙醇，第三丁醇，第三戊醇，第三己醇，第

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

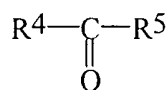
訂

線

五、發明說明(4)

三辛醇，異丙醇等的液相中進行的。該反應有利地係在周溫和周壓下進行，不過需要時也可以使用高溫和高壓。氨水對鹵素酮的莫耳比例普通可為約3莫耳超量到約10莫耳超量且較佳者為約3莫耳超量到約6莫耳超量。

前述胺基亞胺再與下列通式的羰基化合物反應



式中 R^4 與 R^5 可相同或相異而為氫或烷基，芳基，環烷基，烷芳基，芳烷基或雜環基，或彼等的經取代衍生物，但其限制條件為 R^4 與 R^5 中至少有一者為氫以外者，或 R^4 與 R^5 可連接在一起形成環狀部份體。可用來與胺基亞胺反應的羰基化合物包括酮例如丙酮、丁酮、環戊酮、環己酮等，及醛類如甲醛，乙醛，丙醛，丁醛，等。前述化合物中，較佳者為丙酮。

該反應有利地係在周溫和周壓下進行雖則需要時也可以用高溫和高壓。羰基化合物對胺基亞胺的莫耳比通常可為約2莫耳超量至約10莫耳超量且較佳者為約2莫耳超量至約6莫耳超量。

胺基亞胺與羰基化合物的反應可促成閉環而製得咪唑啉水合物其中的咪唑啉具有下示構造：

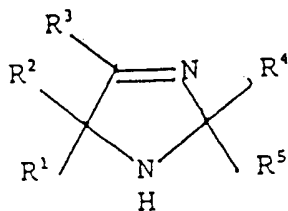
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

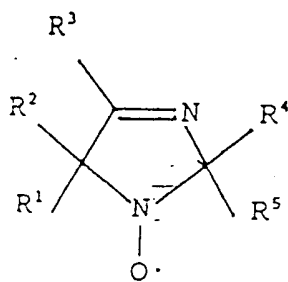


式中 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 和 R^5 具有前述意義。

前述依序反應中鹵素酮與氨水製得胺基亞胺中間體化合物的反應和胺基亞胺與羰基化合物製得咪唑啉水合物的反應於需要時可以組合成單一步驟，亦即，該鹵素酮可與氨水和羰基化合物同時反應製得水合咪唑啉。

咪唑啉水合物，不論是由前述依次反應或同時反應所形成，都可採用任何適當程序，如離心接著傾析，過濾等從反應介質中收取得固體形式的咪唑啉水合物，其中所含雜質，包括可能減低後續所製吡氧基咪唑啉者，已大部份地脫除掉。所收取到的咪唑啉水合物可用丙酮洗清以增加其產率並罔除掉各有存在的其它量之雜質。

接著將收取到的咪唑啉水合物溶在含水介質例如水或醇之內且予以氧化而製得具下示通式的吡氧基咪唑啉



五、發明說明(6)

式中 R^1 ， R^2 ， R^3 ， R^4 和 R^5 皆具有前述意義。

氧化可經由任何已知傳統程序，如利用過氧化物，來進行。可用的過氧化物包括過氧化氫與氫過氧化物例如氫過氧化第三丁基，氫過氧化第三戊基，氫過氧化第三己基，氫過氧化第三辛基，氫過氧化乙苯，氫過氧化異丙苯，等其中較佳者為過氧化氫。過氧化氫的用量通常為達到所收取到的咪唑啉水合物幾乎完全氧化製得吡嗪基咪唑啉所需用量。一般而言，過氧化物：所收取的咪唑啉水合物莫耳比可為約 10：1 至約 5：1 且較佳者為約 5：1 至約 1：1。

所收取的咪唑啉水合物與过氧化物的氧化反應可在含金屬氧化觸媒存在中進行。含金屬氧化觸媒係選自週期表第 IVb，Vb，Vib，VIIb，和 VIII 族金屬的金屬羰基化合物，金屬氧化物，金屬乙醯基丙酮化物與金屬烷氧化物。通常觸媒的例子包括氧釩基乙醯基丙酮化物，羰基鈷，異丙氧化鈦(IV)，六羰基鈷，三氧化鉬，鎢酸鈉，等。較佳的觸媒為鹵金屬鎢酸鹽例如鎢酸鈉。

為氧化固的加到反應混合物中的觸媒量並沒有限制地要求而只需要以可以有效地起始反應的量加入即可。觸媒用量的較佳範圍為 0.001 莫耳%或較低者到約 0.01 莫耳%或更高者，依所用的過氧化物而定。任何量都可以用只要其具有催化效用即可。除了經濟考慮之外，對上端範圍沒有限制。

此外有利者為在氧化該經收取物的經水含咪唑啉時包括一鉗合劑。該鉗合劑可為能夠與前述具催化活性金屬搭配之任何已知鉗合劑。一較佳的鉗合劑為仲乙基二胺四乙酸(DETA)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

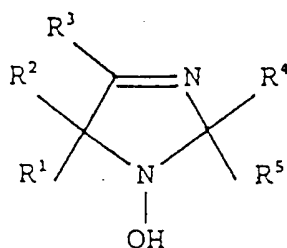
線

五、發明說明(7)

鉗合劑的用量通常為約 0.001 莫耳%或較低者到約 0.01 莫耳%或更高者，依所用溶劑與過氧化物而定且較佳者為約 0.001 莫耳%至約 0.005 莫耳%。

末端產物形成反應所用溫度可為，如，自約 0 °C 至約 100 °C 且較佳者係在約 20 °C 至約 50 °C 溫度下。終端產物形成反應所用反應氣圍可為周圍，富氧，或含惰性氣體者如氮氣，氫氣和氬氣。該反應結束時，即採用任何已知習用程序收取吡氧基咪唑啉產物。

前述吡氧基咪唑啉可經還原而得具下列通式的對應 1-羥基咪唑啉：



式中 R^1 ， R^2 ， R^3 ， R^4 和 R^5 皆具有前述意義。將吡氧基咪唑啉變成 1-羥基咪唑啉的還原反應可經由採用貴金屬基或鎳觸媒的催化氫化或經由使用鋅，硼烷，水合肼或其它習用還原劑進行的還原反應予以完成。需要時，可以採適當的氧化程序將 1-羥基咪唑啉轉化成對應的吡氧基咪唑啉產物，如用氧化錳在乙酸乙酯或乙醚中將 1-羥基咪唑啉氧化。

下列諸實施例係用以闡述本發明方法。

五、發明說明(8)

實施例 1

本實施例係示範圍說明水合 2,2,4,5,5-五甲基-3-咪唑啉之製備。

將 120 克 3-氯-3-甲基-2-丁酮與 300 毫升濃氨水在周溫下激烈攪拌 2 小時。然後於混合物中加入 600 毫升丙酮到獲得透明均勻溶液為止。將此溶液貯存 4-6 天到已形成的有的白色沈澱物為止。將具有淡紫色的白色沈澱物過濾，於漏斗上用少量冷丙酮洗清後，在濾器上乾燥。收取到 95 克淡紫色 2,2,4,5,5-五甲基-3-咪唑啉水合物，產率為 60%。

實施例 2

本實施例示範圍說明水合 2,2,4,5,5-五甲基-3-咪唑啉之另一製備。

將 60 克 3-氯-3-甲基-2-丁酮/50 毫升異丙醇溶液中，加入 150 毫升濃氨水。將該透明溶液置於周溫下 2 小時後，用 500 毫升丙酮處理。將溫度保持在 30 °C 並將氨通過溶液 1 至 2 小時之期間。將該溶液保持在周溫下 2-4 天到所有白色沈澱物已形成為止。之後，過濾該白色沈澱物，在漏上上用少量冷丙酮洗清並在濾器上乾燥。於貯存在冰箱內之後，經部份蒸發的溶液形成額外量的白色沈澱物。總共收取到 50 克的白色 2,2,4,5,5-五甲基-3-咪唑啉水合物，產率為 63%。

實施例 3

本實施例示範圍說明水合 2,2,4,5,5-五甲基-3-咪唑啉之另一製備。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

用氨在周溫下將 300 毫升丙酮飽和 1 小時，並用 150 毫升 3-氯-3-甲基-2-丁酮/150 毫升丙酮溶液處理。溶液的溫度保持在 30-40 °C 8 小時期間後，加入 150 毫升濃氨水。將該溶液貯存在周溫下 2 天後，過濾多量的白色沈澱物並在濾器上乾燥。收取到 103 克白色水合 2,2,4,5,5-五甲基-3-咪唑啉，產率為 58%。

實施例 4

本實施例示範圍說明水合 2,2,4,5,5-五甲基-3-咪唑啉-1-氧基之製備。

將 3.1 克(0.02 莫耳)依上文實施例 1-3 中任一者所述製得之白色水合 2,2,4,5,5-五甲基-3-咪唑啉溶在 20 毫升含 0.87 克(0.02 莫耳) NaOH、0.27 克 Na₂WO₄ 與 0.27 克 EDTA 的水中。在周溫下用分成三份加入的 5 毫升 30% H₂O₂/水(克/克)溶液氧化該溶液。該反應在周溫下稍微放熱且在溫度增高到 30 °C 時變得更具放熱性。於 10-15 分後，反應混合物的溫度增高到 40-50 °C，然後於半小時期間降低到周溫。之後用 KHCO₃ 飽和該亮黃色溶液並用 20 毫升乙醚萃取三次。將橘色乙醇萃取液合併後，以 MgSO₄ 脫水。將乙醚蒸發而得 1.2 克橘色油狀 2,2,4,5,5-五甲基-3-咪唑啉-1-氧基。

實施例 5

本實施例示範圍說明 2,2,4,5,5-五甲基-3-咪唑啉-1-氧基之另一製備。

將 63 克(0.4 莫耳)依上文實施例 1-3 中任一者所述製得的白色 2,2,4,5,5-五甲基-3-咪唑啉水合物溶在 400 毫升含有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(10)

8.0 克(0.2 莫耳) NaOH、0.27 克 Na_2WO_4 與 0.27 克 EDTA 的水。用 100 毫升 30% H_2O_2 /水(克/克)溶液氧化該溶液促成一放熱反應。用外流水冷卻該燒瓶且於 2 小時後，用 NaCl 飽和其水層使有機相分離出。然後用少量乙醚萃取淡黃色有機相三次。在將萃取液用 MgSO_4 脫水並合併有機層之後，蒸發萃取液，製得 36 克橘色油狀 2,2,4,5,5-五甲基-3-咪唑啉-1-氧基，產率為 60%。

實施例 6

本實施例示範圍說明 1-羥基-2,2,4,5,5-五甲基-3-咪唑啉之製備。

將 1.5 克(0.01 莫耳)依實施例 4 和 5 任一者所述製得之 2,2,4,5,5-五甲基-3-咪唑啉-1-氧基溶在 10 毫升甲醇之中並用 1.5 毫升(0.03 莫耳)肼或肼-水合物在周溫下處理。將此溶液貯存 12 小時，於此期間，甲醇蒸發掉且溶液顏色消褪掉。用丙醇與部份結晶的剩餘物一起攪拌，濾出無色晶體並用丙酮洗清。將 1.32 克以 88% 產率分離出的晶體用乙酸乙酯結晶，製得熔點為 127-128 °C 的 1-羥基-2,2,4,5,5-五甲基-3-咪唑啉。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

製備吡氧基咪唑啉之方法

提出一種製備咪唑啉衍生物例如吡氧基咪唑啉和 1-羥基咪唑啉之方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

表

訂

線

英文發明摘要(發明之名稱: PROCESS FOR THE PREPARATION OF IMIDAZOLINE NITROXYL)

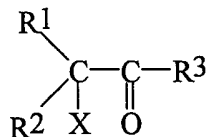
A process is provided for the preparation of imidazoline derivatives such as imidazoline nitroxyls and 1-hydroxy imidazoline .

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

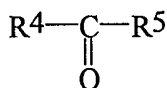
1. 一種製備吡嗪基咪唑啉之方法，其包括：

a) 將具有下示通式的鹵素酮



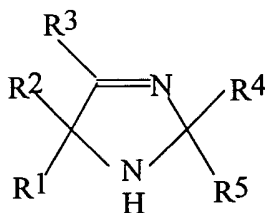
式中 R^1 ， R^2 和 R^3 ，可相同或相異，為氫或烷基，芳基，環烷基，烷芳基，芳烷基或雜環基，或彼等經取代的衍生物，且 X 為鹵素；但其限制條件為 R^1 與 R^2 中至少有一者非為氫，且 R^1 ， R^2 和 R^3 中任兩者可連接在一起形成一環狀部份體，

與氨水和具下示通式的羰基化合物



式中 R^4 與 R^5 可相同或相異而為氫或烷基，芳基，環烷基，烷芳基，芳烷基或雜環基，或彼等的經取代衍生物，但其限制條件為 R^4 與 R^5 中至少有一者非為氫，或 R^4 與 R^5 可連接在一起形成一環狀部份體，

同時地或依次地反應而製得其中咪唑啉具有下示通式之咪唑啉水合物



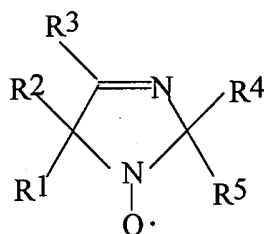
六、申請專利範圍

式中 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 和 R^5 具有前述意義；

b) 收取實質純形式的咪唑啉水合物；

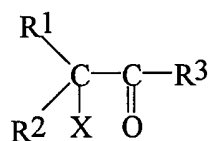
c) 將所收取的水合咪唑啉溶在含水介質內；及

d) 將溶解的咪唑啉水合物氧化而得具有下示通式的
吡氧基咪唑啉產物



其 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 與 R^5 皆具有前述意義。

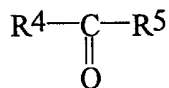
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中於該步驟 (a) 中作用具有下示通式的鹵素酮



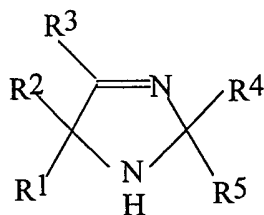
式中 R^1 , R^2 和 R^3 , 可相同或相異，為氫或 C_1-C_6 烷基，且 X 為鹵素；但其限制條件為 R^1 與 R^2 中至少有一者非為氫，且 R^1 , R^2 和 R^3 中任兩者可連接在一起形成一環狀部份體，

與氨水和具下示通式的羰基化合物

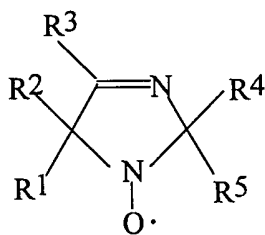
六、申請專利範圍



式中 R^4 與 R^5 可相同或相異而為氫或 C_1 - C_6 烷基，但其限制條件為 R^4 與 R^5 中至少有一者非為氫，或 R^4 與 R^5 可連接在一起形成一環狀部份體，而得到其中咪唑啉具有下示通式之咪唑啉水合物



式中 R^1 ， R^2 ， R^3 ， R^4 和 R^5 具有前述意義，且於該步驟 (d) 中，將經溶解的咪唑啉水合物氧化而得具有下示通式的吡氧基咪唑啉



其 R^1 ， R^2 ， R^3 ， R^4 與 R^5 皆具有前述意義。

3. 根據申請專利範圍第 2 項之方法，其中 R^1 ， R^2 ， R^3 ， R^4 和 R^5 皆為甲基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

4. 根據申請專利範圍第 2 項之方法，其中該步驟(a)係在選自下列所成組合之中的溶劑內進行的：乙醇，甲醇，丙醇，第三丁醇，第三戊醇，第三己醇，第三辛醇，異丙醇與彼等的混合物。
5. 根據申請專利範圍第 2 項之方法，其中該羰基化合物為丙酮。
6. 根據申請專利範圍第 2 項之方法，其中該氧化步驟(d)係用一過氧化物進行的。
7. 根據申請專利範圍第 6 項之方法，其中該過氧化物為過氧化氫。
8. 根據申請專利範圍第 7 項之方法，其中該過氧化氫：所收取的水合咪唑啉之莫耳比例不大於 10：1。
9. 根據申請專利範圍第 7 項之方法，其中該過氧化氫：所收取的水合咪唑啉之莫耳比例不大於 5：1。
10. 根據申請專利範圍第 2 項之方法，其中該氧化步驟(d)係在觸媒存在中進行的。
11. 根據申請專利範圍第 10 項之方法，其中該觸媒為鎢酸鹼金屬鹽。
12. 根據申請專利範圍第 2 項之方法，其中該氧化步驟(d)係在鉗合劑存在中進行的。
13. 根據申請專利範圍第 12 項之方法，其中該鉗合劑為仲乙基二胺四乙酸。
14. 根據申請專利範圍第 2 項之方法，其中該步驟(d)的反應溫度為 0°C 至 100°C。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

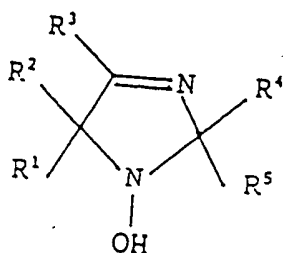
訂

六、申請專利範圍

15. 根據申請專利範圍第 2 項之方法，其中該步驟(d)的反應溫度為 20°C 至 50°C。

16. 根據申請專利範圍第 2 項之方法，其更包括：

e) 將吡氧基咪唑啉還原製成具有下式通式的 1-羥基咪唑啉：



式中 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 和 R^5 , 可相同或相異，為氫或烷基，芳基，環烷基，烷芳基，芳烷基或雜環基，或彼等經取代的衍生物；但其限制條件為 R^1 與 R^2 中至少有一者且 R^4 與 R^5 中至少有一者非為氫，且於相同或相鄰碳原子上的任何兩個 R 基可連接成環狀組態。

17. 根據申請專利範圍第 16 項之方法，其中該還原步驟(e)係用選自鋅，硼烷，胼水合物和類似者之中的還原劑進行的。

18. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其包括：

a) 用 3-氯-3-甲基-2-丁酮與氨水和丙酮同時地或依次地反應製得 2,2,4,5,5-五甲基-3-咪唑啉水合物；

b) 收取實質純形式的 2,2,4,5,5-五甲基-3-咪唑啉水合物；

六、申請專利範圍

- c) 將所收取的 2,2,4,5,5-五甲基-3-咪唑啉水合物溶在含水介質內；及
- d) 將溶解的 2,2,4,5,5-五甲基-3-咪唑啉水合物氧化而得產物 2,2,4,5,5-五甲基-3-咪唑啉水合物-1-氧基。
19. 根據申請專利範圍第 18 項之方法，其中該步驟(a)係在選自下列所成組合之中的溶劑內進行的：乙醇，甲醇，丙醇，第三丁醇，第三戊醇，第三己醇，第三辛醇，異丙醇與彼等的混合物。
20. 根據申請專利範圍第 18 項之方法，其中該步驟(d)係用一過氧化物進行的。
21. 根據申請專利範圍第 20 項之方法，其中該過氧化物為過氧化氫。
22. 根據申請專利範圍第 21 項之方法，其中該過氧化氫：2,2,4,5,5-五甲基-3-咪唑啉水合物的莫耳比為不大於 10：1。
23. 根據申請專利範圍第 21 項之方法，其中該過氧化氫：2,2,4,5,5-五甲基-3-咪唑啉水合物的莫耳比為不大於 5：1。
24. 根據申請專利範圍第 18 項之方法，其中該氧化步驟(d)係在一觸媒存在中進行的。
25. 根據申請專利範圍第 24 項之方法，其中該觸媒為鎢酸鹼金屬鹽。
26. 根據申請專利範圍第 24 項之方法，其中該氧化步驟(d)係在一鉗合劑存在中進行的。

六、申請專利範圍

27. 根據申請專利範圍第 26 項之方法，其中該鉗合劑為仲乙基二胺四乙酸。
28. 根據申請專利範圍第 18 項之方法，其中該步驟(d)的反應溫度為 0°C 至 100°C。
29. 根據申請專利範圍第 2 項之方法，其中該步驟(d)的反應溫度為 20°C 至 50°C。
30. 根據申請專利範圍第 18 項之方法，其更包括：將 2,2,4,5,5-五甲基-3-咪唑啉-1-氧基還原成為 1-羥基-2,2,4,5,5-五甲基-3-咪唑啉之步驟。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂