

公告本

申請日期	90 年 5 月 23 日
案 號	90112393
類 別	C07D 209/38 B01J 19/00

A4
C4

527346

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	製備吲哚類化合物的方法
	英 文	Process for the preparation of indoles
二、發明 創作人	姓 名	(1) 漢斯·巫茲格 Wurziger, Hanns (2) 葛多·彼柏 Pieper, Guido (3) 諾伯特·史威辛格 Schwesinger, Norbert
	國 籍	(1) 德國 (2) 德國 (3) 德國
	住、居所	(1) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt, Germany (2) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt, Germany (3) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt, Germany
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 麥克專利有限公司 Merck Patent GmbH
	國 籍	(1) 德國
	住、居所 (事務所)	(1) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 俄曼 Eiermann, 史卡特勒 Schuttler,

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利, 申請日期: 案號: , 有 無主張優先權

德國 2000年5月29日 100 26 646.0 有主張優先權

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()

本發明係關於製備吡啶類化合物的方法。

吡啶類化合物的製備對化學工業極為重要，其亦反映在此主題的多種刊物中。

然而，當以工業規模製備吡啶類化合物時，安全問題及風險會伴隨而生。首先，其通常會使用相當大量的高毒性化學物質，該等化學物質本身即對人體及環境造成相當的風險，並且用於製備吡啶類化合物的反應通常為極高的放熱反應，因此當該等反應係以工業規模實施時，爆炸的風險性即增加。因此，當以工業規模製備吡啶類化合物時，要獲得符合排放物保護立法之工廠操作的官方認可即需要相當的努力。

因此本發明之目的係提供得以避免上述缺點的製備吡啶類化合物的方法。具體而言，此方法應該可以在增加人體及環境的安全性與良好的產率下以簡單，具再現性的方式實施，並且反應條件應該極為容易地控制。

令人意外的是此目的可藉依據本發明之製備吡啶類化合物的方法達成，其中至少一個液態或溶解狀態的芳基胺係與至少一個液態或溶解狀態的觸媒在至少一個可視需要施以加熱的微反應器中混合並在滯留期間反應，如有需要，以此方式製得的吡啶類化合物可自反應混合物分離。

依據本發明之方法的具優勢的實施例係於申請專利附屬項中做說明。

依據本發明之方法的另一個較佳的實施例，其特徵在於至少一個液態或溶解狀態的芳基胺係於至少一個可加熱

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明₂()

的微反應器中加熱及混合並在滯留期間反應，如有需要，生成的吡啶類化合物可自反應混合物分離。

依據本發明，各芳基脒或者至少兩個芳基脒的混合物可以利用申請專利的的方法反應。在各個例子中最好僅有一個芳基脒係利用依據本發明的方法反應。

對本發明之目的而言，微反應器係體積 ≤ 1000 微升的反應器其中液體及／或溶液係均勻混合至少一次。微反應器的體積最好 ≤ 100 微升，並以 ≤ 50 微升為最佳。

微反應器最好由彼此連接的薄矽酮結構製得。

微反應器最好是小型化的連續反應器，並以靜態微混合器為最佳。若微反應器係述於國際公告

W O 9 6 / 3 0 1 1 3 之專利申請案中的靜態微混合器，則為最佳的情況，該申請案並併於本文中以為參考且做為說明的一部份。此型的微反應器具有小的通道其中液體及／或溶液型態的化合物係藉流動之液體及／或溶液的動能彼此混合。

微反應器的通道最好具有10至1000微米的直徑，並以20至800微米為更佳，以30至400微米為最佳。

液體及／或溶液最好以下述方式汲入微反應器中，即，其以0.01微升／分鐘至100毫升／分鐘的流速流經微反應器，流速以1微升／分鐘至1毫升／分鐘為最佳。

依據本發明，微反應器最好經由出口管接至至少一個

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明₃()

滯留區，其以毛細管為較佳，以可加熱的毛細管為最佳。液體及／或溶液在微反應器中混合之後係導入此滯留區或毛細管中以延長其滯留時間。

對本發明之目的而言，滯留時間係起始物混合與生成之反應溶液逐漸形成（以實施所欲產物的分析或分離）之間的時間。

依據本發明之方法所需的滯留時間視多個參數而定，例如起始物的溫度或反應性。嫻於本技藝之人士可將滯留時間和該等參數搭配以得到最適合的反應過程。

包含至少一個微反應器及滯留區（如有需要）之系統中的反應溶液之滯留時間可以經由所用之液體及／或溶液之流速的選用而施以調整。

反應混合物最好通過以串聯方式連接的兩或多個微反應器。此可使滯留時間延長，即使在流速增加的情況下亦然，並且所用組份的反應方式可使所欲的吡啶／吡啶類化合物以最適的產率製得。

在另一個較佳的實施例中，反應混合物係通過以並聯方式排列的兩或多個微反應器以增加產量。

在依據本發明之方法的另一個較佳的實施例中，一或多個微反應器中之通道的數目及配置方式係以滯留時間得以延長的方式改變，因而當流速增加時所欲的吡啶類化合物亦有最適的產率。

當微反應器及滯留區中的滯留時間為適宜時，微反應器中之反應溶液的滯留時間最好 ≤ 1.5 小時，並以 ≤ 3 小

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

後

五、發明說明₄()

時為較佳，以 ≤ 1 小時為最佳。

依據本發明之方法可在極為寬廣的溫度範圍內實施，其主要受限於建構微反應器、滯留區及組件（例如接頭及墊圈）所用之材料的耐熱性，及受限於所用之溶液及／或液體的物理性質。

如果依據本發明之方法係於觸媒的存在下實施，其最好在 -100 至 $+250$ °C的溫度範圍內實施，溫度範圍並以 -78 至 $+150$ °C為較佳，以 0 至 $+40$ °C為最佳。

如果依據本發明之方法係於無觸媒存在的條件下實施，其最好在 80 至 200 °C的溫度範圍內實施，溫度範圍並以 90 至 150 °C為較佳，以 100 至 120 °C為最佳。

依據本發明之方法可以連續或批次的方式實施。最好以連續方式實施。

為了實施依據本發明之製備吡啶類化合物的方法，反應必須盡可能在不含或者僅含極少量固體顆粒的均質液相中實施，不然微反應器中的通道可能會被堵塞。

依據本發明之製備吡啶類化合物之方法中的反應過程可以利用嫻於本技藝之人士所習知的多種分析方法施以追蹤並且當需要時可施以調整。反應過程最好是利用層析法追蹤，並以高壓液體層析法為最佳，並且當需要時可施以調整。在此情況中，反應的控制較習知方法有顯著的改善。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明₅()

反應之後，視需要將吡啶類化合物施以分離。吡啶類化合物最好藉萃取自反應混合物分離出來。

可於依據本發明之方法中使用的芳基脲係關於本技藝之人士習知的作為製備吡啶類化合物之基質的所有芳基脲。

在依據本發明之方法的較佳實施例中，使用至少一個有機酮或者有機醛的芳基脲，並以脂族、芳族或雜芳族酮的芳基脲或者脂族、芳族或雜芳族醛的芳基脲為最佳。

適宜的脂族酮或脂族醛的芳基脲係關於本技藝之人士所習知且適合作為製備吡啶類化合物之基質的所有脂族酮或脂族醛的芳基脲。此亦包括直鏈、具支鏈、環狀、飽和及未飽和酮的芳基脲及／或直鏈、具支鏈、環狀、飽和及未飽和醛的芳基脲。

適宜的芳族酮或芳族醛的芳基脲係關於本技藝之人士所習知且適合作為製備吡啶類化合物之基質的所有芳族酮及／或芳族醛的芳基脲。對本發明之目的而言，此包括具有單環及／或多環均芳族基礎結構或對應部份（例如取代物之型態）之芳族醛及酮的芳基脲。

適宜的雜芳族酮或雜芳族醛的芳基脲係關於本技藝之人士所習知且適合作為製備吡啶類化合物之基質且含有至少一個雜原子的所有雜芳族酮或雜芳族醛的芳基脲。對本發明之目的而言，雜芳族酮或雜芳族醛的芳基脲包括具有至少一個單環及／或多環雜芳族基礎結構或對應部份（例如取代物之型態）之雜芳族酮或醛的芳基脲。該等雜芳族

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明₆()

基礎結構或部份最好具有至少一個氧、氮及／或硫原子。

脂族、芳族或雜芳族酮及醛的芳基脲可以利用嫻於本技藝之人士所習知的方法製得。最好芳基脲係利用對應的芳基肼和對應的脂族、芳族或雜芳族酮或醛的縮合反應製得。

在依據本發明之方法的另一個較佳的實施例中，所用的芳基脲係苯基脲，並以脂族、芳族或雜芳族酮或醛的苯基脲為最佳。

在依據本發明之方法的另一個較佳的實施例中，脂族、芳族或雜芳族酮及／或脂族、芳族或雜芳族醛的芳基脲係於至少一個微混合器中在原處生成，芳基脲最好是由對應的芳基肼和對應的脂族、芳族或雜芳族酮及／或對應的脂族、芳族或雜芳族醛製得。對本發明之目的而言，在原處生成意指芳基脲係於轉化成對應的吡啶類化合物之前先生成。

芳基脲亦可藉較佳的方式在至少一個微混合器中生成並在轉化成對應的吡啶類化合物之前先行分離，其最好自對應的芳基肼和對應的脂族、芳族或雜芳族酮及／或對應的脂族、芳族或雜芳族醛製得。

可於依據本發明之方法中使用的觸媒係嫻於本技藝之人士所習知且適於製備吡啶類化合物的所有觸媒，或者至少兩種該等觸媒的混合物。在各個情況中，最好僅使用一種觸媒。

在本發明的另一個較佳的實施例中，所用的觸媒係無

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

後

五、發明說明()

機酸、有機酸、路易斯酸或者至少兩種該等觸媒的混合物。

所用的無機酸最好是硫酸、鹽酸、高氯酸、(聚)磷酸、三氟乙酸、硝酸或者至少兩種該等無機酸的混合物。

所用的有機酸最好是氯磺酸、對位-甲苯磺酸、甲磺酸、三氟甲磺酸或者至少兩種該等有機酸的混合物。

所用的路易斯酸最好是硼/鹵素化合物，以 $B F_3$ 為特佳，金屬鹵化物，以 $Z n C l_2$ 、 $Z n C l_4$ 、 $A l C l_3$ 、 $F e C l_3$ 、 $T i C l_4$ 或 $M g C l_2$ 為特佳，以 $Z n C l_2$ 為最佳，或者是至少兩種該等路易斯酸的混合物。

在另一個較佳的實施例中，所用觸媒基於所用芳基脲之量的含量介於 0.1 及 110 莫耳%之間，並以介於 1 及 100 莫耳%之間為更佳，以介於 10 及 50 莫耳%之間為最佳。

對依據本發明的方法而言，所用的芳基脲及觸媒(如果有使用)必須本身即為液體或者為溶解狀態。如果所用的芳基脲或觸媒本身即為液體，當情況允許時，其本身亦可以作為反應之組份的溶劑。如果其本身不為液體，在依據本發明的方法實施之前其必須先溶解在適宜的溶劑中。較佳的溶劑為鹵化溶劑，以二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷或 1,1,2,2-四氯乙烷為最佳，直鏈、具支鏈或者環狀的石蠟，以戊烷、己烷、庚烷、辛烷、環戊烷、環己烷、環庚烷、或環辛烷為最佳，或直鏈、具支鏈或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明g()

者環狀的醚，以乙醚、甲基第三丁基醚、四氫呋喃或二噁烷為最佳，芳族溶劑，以甲苯、二甲苯、石油英或苯醚為最佳，含氮的雜環溶劑，以吡啶或N-甲基吡咯烷酮為最佳，或者至少兩種該等溶劑的混合物。

在依據本發明的方法中，因化學品的釋出對人體及環境造成的風險可以顯著地降低因此危害物質在處理的安全性上得以增加。當利用依據本發明之方法製備吡啶類化合物時，與習知的方法相較，其反應條件可以得到較佳的控制，例如，反應期間及反應溫度。除此之外，當用於製備吡啶類化合物的反應係極高的放熱反應時，依據本發明之方法中的爆炸風險亦得以顯著地降低。在系統的各個體積單元中，溫度可以個別選用並保持恆定。依據本發明之製備吡啶類化合物之方法中的反應過程可以極為快速且精準的方式施以調整。因此吡啶類化合物可以極佳且具有再現性的產率製得。

依據本發明之方法若以連續方式實施亦是特別具有優勢的做法。與習知的方法相較，其更為快速且較為便宜，並且其可在不耗費過多的量測及調整的條件下製得任何所欲量的吡啶類化合物。

以下將參考實例對本發明做說明。此實例僅用以說明本發明而非限制一般性的發明概念。

實例

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明()

自苯基肼及 1, 3 - 環己二酮製備 1, 2, 3, 4 - 四氫
咪唑 - 4 - 酮

當自苯基肼及 1, 3 - 環己二酮製備 1, 2, 3, 4 - 四氫咪唑 - 4 - 酮時，其係於物理尺寸為 40 毫米 × 25 毫米 × 1 毫米且共具有 11 個混合階段（體積各為 0.125 微升）的靜態微混合器（Technical University of Ilmenau, Faculty of Machine Construction, Dr. -Ing. Norbert Schwesinger, PO Box 100565, D-98684, Ilmenau）中實施。總壓力損失為約 1000 Pa。

靜態微混合器係經由出口管及 Omnifit 中壓 HPLC 連接器（Omnifit, Great Britain）連接至內徑為 0.49 毫米且長度為 1.0 米的鐵氟龍毛細管。反應係於 100 °C 下實施。靜態微混合器及鐵氟龍毛細管的溫度係於恆溫雙覆套容器中施以控制。

2 毫升拋棄式注射針裝入一份 1.0 克（10 毫莫耳）苯基肼在 40.5 毫升 50% 硫酸中的溶液，另一支 2 毫升拋棄式注射針則裝入一份 1.1 克（10 毫莫耳）1, 3 - 環己二酮在 40.5 毫升 50% 硫酸中的溶液。利用計量幫浦（Harvard Apparatus Inc., Pump 22, South Natick, Massachusetts, USA）將兩支注射針的內容物移至靜態微混合器中。

在實施反應之前，先以滯留時間對幫浦流速的依存性對試驗裝置做校正。滯留時間係設定為 1；2.5；5；10；15；20；25；30 及 60 分鐘。反應係借助

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明(16)

Merck Hitachi LaChrom HPLC 設備施以追蹤。相當於個別反應條件及滯留時間的起始物對產物的比率係利用上述設備中的 H P L C 測得。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱: 製備吲哚類化合物的方法)

一種製備吲哚類化合物的方法，其特徵為至少一個液態或溶解狀態的芳基肼和至少一個液態或溶解狀態的觸媒在至少一個視情況施以加熱的微反應器中混合並在滯留期間反應，如有需要，以此方式製得的吲哚類化合物可自反應混合物分離，所用的觸媒係無機酸、有機酸、路易斯酸或者至少兩種該等觸媒的混合物。

英文發明摘要 (發明之名稱: Process for the preparation of indoles)

Process for the preparation of indoles, characterised in that at least one arylhydrazone in liquid or dissolved form is mixed with at least one catalyst in liquid or dissolved form in at least one, optionally heatable microreactor and reacted for a residence time, and the indole compound obtained in this way is, if desired, isolated from the reaction mixture, the catalyst employed being an inorganic acid, an organic acid, a Lewis acid, or a mixture of at least two of these catalysts.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

附件=a 第 90112393 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 92 年 1 月 2 日修正

1. 一種製備吡啶類化合物的方法，其特徵為至少一個液態或溶解狀態的芳基胺和至少一個液態或溶解狀態的觸媒在至少一個視情況施以加熱的微反應器中混合並在滯留期間反應，如有需要，以此方式製得的吡啶類化合物可自反應混合物分離，所用的觸媒係無機酸、有機酸、路易斯酸或者至少兩種該等觸媒的混合物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於，該方法係於 -100 至 $+250$ °C 的溫度範圍內實施。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於，該方法係於 -78 至 $+150$ °C 的溫度範圍內實施。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於，該方法係於 0 至 $+40$ °C 的溫度範圍內實施。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於，所用的無機酸是硫酸、鹽酸、高氯酸、(聚)磷酸、三氟乙酸、硝酸或者至少兩種該等無機酸的混合物。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於，所用的有機酸是氯磺酸、對位-甲苯磺酸、甲磺酸、三氟甲磺酸或者至少兩種該等有機酸的混合物。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於，所用的路易斯酸是硼/鹵素化合物，金屬鹵化物，或其混合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

8 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於，所用的路易斯酸是 $B F_3$ 、 $Z n C l_2$ 、 $Z n C l_4$ 、 $A l C l_3$ 、 $F e C l_3$ 、 $T i C l_4$ 或 $M g C l_2$ 或者是至少兩種該等路易斯酸的混合物。

9 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於，所用的路易斯酸是 $Z n C l_2$ 。

10 . 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其特徵在於，所用觸媒的含量介於 0 . 1 及 1 1 0 莫耳%，以芳基胺使用量計算。

11 . 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其特徵在於，所用觸媒的含量介於 1 及 1 0 0 莫耳%，以芳基胺使用量計算。

12 . 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其特徵在於，所用觸媒的含量介於 1 0 及 5 0 莫耳%，以芳基胺使用量計算。

13 . 一種製備吡啶類化合物的方法，其特徵為至少一個液態或溶解狀態的芳基胺係於至少一個可加熱的微反應器中加熱及混合並在滯留期間反應，如有需要，生成的吡啶類化合物可自反應混合物分離。

14 . 如申請專利範圍第 1 3 項之方法，其特徵在於，該方法係於 8 0 至 2 0 0 $^{\circ}C$ 的溫度範圍內實施。

15 . 如申請專利範圍第 1 3 項之方法，其特徵在於，該方法係於 9 0 至 1 5 0 $^{\circ}C$ 的溫度範圍內實施。

16 . 如申請專利範圍第 1 3 項之方法，其特徵在於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

，該方法係於 1 0 0 至 1 2 0 °C 的溫度範圍內實施。

1 7 . 如申請專利範圍第 1 或 1 3 項之方法，其特徵在於，微反應器係小型化的連續反應器。

1 8 . 如申請專利範圍第 1 或 1 3 項之方法，其特徵在於，微反應器係靜態微混合器。

1 9 . 如申請專利範圍第 1 或 1 3 項之方法，其特徵在於，微反應器係經由出口管接至毛細管。

2 0 . 如申請專利範圍第 1 或 1 3 項之方法，其特徵在於，微反應器係經由出口管接至可加熱的毛細管。

2 1 . 如申請專利範圍第 1 或 1 3 項之方法，其特徵在於，微反應器的體積係 $\leq 1 0 0$ 微升。

2 2 . 如申請專利範圍第 1 或 1 3 項之方法，其特徵在於，微反應器的體積係 $\leq 5 0$ 微升。

2 3 . 如申請專利範圍第 1 或 1 3 項之方法，其特徵在於，微反應器具有直徑為 1 0 至 1 0 0 0 微米的通道。

2 4 . 如申請專利範圍第 1 或 1 3 項之方法，其特徵在於，微反應器具有直徑為 2 0 至 8 0 0 微米的通道。

2 5 . 如申請專利範圍第 1 或 1 3 項之方法，其特徵在於，微反應器具有直徑為 3 0 至 4 0 0 微米的通道。

2 6 . 如申請專利範圍第 1 或 1 3 項之方法，其特徵在於，反應混合物係以 0 . 0 1 微升 / 分鐘至 1 0 0 毫升 / 分鐘的流速流經微反應器。

2 7 . 如申請專利範圍第 1 或 1 3 項之方法，其特徵在於，反應混合物係以 1 微升 / 分鐘至 1 毫升 / 分鐘的流

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

速流經微反應器。

2 8 . 如申請專利範圍第 1 或 1 3 項之方法，其特徵在於，當微反應器及毛細管中的滯留時間為適宜時，化合物在微反應器中的滯留時間係 ≤ 1.5 小時。

2 9 . 如申請專利範圍第 1 或 1 3 項之方法，其特徵在於，當微反應器及毛細管中的滯留時間為適宜時，化合物在微反應器中的滯留時間係並 ≤ 3 小時。

3 0 . 如申請專利範圍第 1 或 1 3 項之方法，其特徵在於，當微反應器及毛細管中的滯留時間為適宜時，化合物在微反應器中的滯留時間係 ≤ 1 小時。

3 1 . 如申請專利範圍第 1 或 1 3 項之方法，其特徵在於，反應過程係利用層析法追蹤，及若需要時可施以調整。

3 2 . 如申請專利範圍第 1 或 1 3 項之方法，其特徵在於，反應過程係利用高壓液體層析法追蹤，及若需要時可施以調整。

3 3 . 如申請專利範圍第 1 或 1 3 項之方法，其特徵在於，生成的吡啶類化合物係藉萃取自反應混合物分離出來。

3 4 . 如申請專利範圍第 1 或 1 3 項之方法，其特徵在於，所用的芳基脲係有機酮的芳基脲。

3 5 . 如申請專利範圍第 1 或 1 3 項之方法，其特徵在於，所用的芳基脲為脂族、芳族或雜芳族酮的芳基脲。

3 6 . 如申請專利範圍第 1 或 1 3 項之方法，其特徵

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

在於，所用的芳基脞係有機醛的芳基脞。

37. 如申請專利範圍第1或13項之方法，其特徵在於，所用的芳基脞為脂族、芳族或雜芳族醛的芳基脞。

38. 如申請專利範圍第1或13項之方法，其特徵在於，所用的芳基脞係苯基脞。

39. 如申請專利範圍第1或13項之方法，其特徵在於，芳基脞係於原處製得。

40. 如申請專利範圍第1或13項之方法，其特徵在於，芳基脞最好是由對應的芳基肼和對應的脂族、芳族或雜芳族酮及／或對應的脂族、芳族或雜芳族醛在至少一個微混合器中製得並在轉化成對應的吡啶類化合物之前先分離。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂