



發明專利說明書

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：92100853 ※IPC分類：C07C315/02

※ 申請日期：92.1.16,

壹、發明名稱

(中文) 製備磺胺或亞磺胺化合物之方法

(英文) METHOD FOR PREPARING SULFONE OR SULFOXIDE COMPOUND

貳、發明人 (共 3 人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)

姓名：(中文) 小熊 潤

(英文) Jun OGUMA

住居所地址：(中文) 日本千葉縣我孫子市我孫子 237-701

(英文) 237-701, ABIKO, ABIKO-SHI, CHIBA-KEN

JPANA

國籍：(中文) 日本 (英文) JAPAN

參、申請人 (共 1 人)

申請人 1 (如發明人超過一人，請填說明書申請人續頁)

姓名或名稱：(中文) 住友化學工業股份有限公司

(英文) Sumitomo Chemical Company, Limited

住居所或營業所地址：(中文) 日本大阪市中央區北濱四丁目 5 番 33 號

(英文) 5-33, KITAHAMA 4-CHOME, CHUO-KU, OSAKA, JAPAN

國籍：(中文) 日本 (英文) JP

代表人：(中文) 米倉 弘昌

(英文) Hiromasa YONEKURA

發明人 2

姓名：(中文) 萩谷 弘壽

(英文) Koji HAGIYA

住居所地址：(中文) 日本大阪府茨木市學園町 5-4-405

(英文) 5-4-405, GAKUEN-CHO, IBARAKI-SHI, OSAKA

JPANA

國籍：(中文) 日本

(英文) JAPAN

發明人 3

姓名：(中文) 宮脇 崇

(英文) Takashi MIYAWAKI

住居所地址：(中文) 日本大阪府茨木市庄 1-19-4-305

(英文) 1-19-4-305, SHO, IBARAKI-SHI, OSAKA

JAPAN

國籍：(中文) 日本

(英文) JAPAN

捌、聲明事項

本案係符合專利法第二十條第一項第一款但書或第二款但書規定之期間，其日期為：

本案已向下列國家(地區)申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家(地區)；申請日期；申請案號 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；日期；案號 順序註記】

1. 日本；2002/02/07；2002-030736
2. _____
3. _____
4. _____
5. _____
6. _____
7. _____
8. _____
9. _____
10. _____

主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明

(發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡單說明)

發明所屬之技術領域

本發明是有關於一種製備磺胺或亞磺胺化合物之方法及用於其中之催化劑。

先前技術

磺胺或亞磺胺化合物對於製備化學物及其中間物是相當重要的。

目前已有利用過氧化氫與硫化物反應之方法來製備磺胺或亞磺胺化合物。

例如，J. Org. Chem., 28, 1140 (1963)有揭露一種製備2-苯磺醯乙醇之程序，其係將2-苯乙硫醇與過氧化氫於有鎢酸鈉存在之環境中反應。然而，此方法對於其他少量的反應性硫化物而言反而較2-苯乙硫醇有效率，亦即有點偏向反應性硫化物。另外，還有其他報導包括(1)一種利用十六烷基吡啶磷酸化鎢作為催化劑之程序(Chem. Lett., 1(1994))。(2)一種利用甲烷基三氧化錒催化劑之程序(Bull. Chem. Soc. Jpn., 69, 2955 (1996))。(3)一種利用將四級銨硫酸氫與苯基磷酸加入鎢酸鈉之程序(Tetrahedron, 57, 2469(2001))。然而，這些程序總是無法符合工業需求，在第一程序(1)中，其需要複雜的操作步驟來製備催化劑。第二程序(2)中的催化劑又過於昂貴。而第三程序(3)又需要昂貴的苯基磷酸。

發明內容

依據本發明，磺胺或亞磺胺化合物之生產需具有工業上的優勢以及在有金屬氧化物存在時與硫化物與過氧化氫之反應具有良好的選擇性，其如同以上所述。

本發明提供：

1.一種製備磺胺或亞磺胺化合物的方法，其包括在一金屬氧化物催化劑存在之下將一硫化物與過氧化氫反應，此金屬氧化物催化劑係藉由將過氧化氫與至少一金屬或金屬化合物反應而取得，而上述之金屬或金屬化合物係選自

(a)鎢金屬，

(b)鉬金屬，

(c)一鎢化合物，包括

(i)鎢，以及

(ii)IIIb、IVb、Vb 或 VIb 族之一元素，除了氧以外，以及

(d)一鉬化合物，包括

(i)鉬，以及

(ii)IIIb、IVb、Vb 或 VIb 族之一元素，除了氧以外。

實施方式

用於本發明之金屬氧化物催化劑如以下所述。

鎢化合物之實例包括鎢以及 IIIb 族之元素，例如溴化鎢。

鎢化合物之實例包括鎢以及 IVb 族之元素，例如碳化鎢以及矽化鎢。

鎢化合物之實例包括鎢以及 Vb 族之元素，例如氮化

鎢以及磷化鎢。

鎢化合物之實例包括鎢以及 VIb 族之元素除了氧以外，例如硫化鎢。

鉬化合物之實例包括鉬以及 IIIb 族之元素，例如溴化鉬。

鉬化合物之實例包括鉬以及 IVb 族之元素，例如碳化鉬以及矽化鉬。

鉬化合物之實例包括鉬以及 Vb 族之元素，例如氮化鉬以及磷化鉬。

鉬化合物之實例包括鉬以及 VIb 族之元素除了氧以外，例如硫化鉬。

較佳的是鎢金屬、溴化鎢以及硫化鎢。

過氧化氫通常是用在一水溶液之型態。或者是過氧化氫之有機溶劑溶液也可以使用，但是較佳的是水溶液過氧化氫，這是因為其較容易處理。水溶液過氧化氫或者是過氧化氫之有機溶劑溶液之濃度並無限制，就體積效益與安全性來說，通常是設定在 1% 至 60% 重量百分比之濃度。商業可購買到之水溶液過氧化氫也可以使用，或是加以稀釋或濃縮至一預定的使用濃度。過氧化氫之有機溶劑溶液之製備較適當的是以有機溶劑萃取水溶液過氧化氫獲釋在有機溶劑存在之下蒸餾水溶液過氧化氫。

一般過氧化氫的使用量是至少 3 莫耳，較佳的是每莫耳的金屬或金屬化合物中至少有 5 莫耳，而無上限。

金屬或金屬化合物通常是與過氧化氫在一水溶液中反應。

此反應也可以以一有機溶劑來進行，例如一醚類溶劑，諸如乙醚、甲基三丁基醚以及四氫呋喃；一酯類溶劑，諸如乙酸乙酯；一醇類溶劑，諸如甲醇、乙醇以及三丁醇；以及一睛類溶劑，諸如乙睛以及丙睛，或有機溶劑與水之混合物。

金屬或金屬化合物與過氧化氫係以典型使彼此接觸之方式混合，而所謂的接觸通常是利用攪拌的方式使金屬或金屬化合物充分的分散在溶液中或是懸浮，以製備金屬氧化物。特別是，較佳的是使用小顆粒粉末的金屬或金屬化合物，以增進金屬或金屬化合物與過氧化氫之間的接觸效率，進而控制金屬氧化物的生成。

金屬氧化物的製備溫度一般是在攝氏-10度至攝氏100度。

通常金屬或金屬化合物與過氧化氫會在水、有機溶劑、或是水與有機溶劑之混合溶劑中彼此反應，金屬或金屬化合物會部分或完全溶解而形成一均勻的製備溶液或是一含有金屬氧化物之懸浮物。金屬氧化物可以藉由濃縮或其他類似方法而由製備的溶液中萃取出來，而將其用作催化劑，或是直接使用製備溶液作為催化劑。

接著，下列之描述係為製備磺胺或亞磺胺化合物之程序，其係在上述之金屬氧化物存在時將硫化物與過氧化氫反應之程序。

上述本發明之氧化程序步驟可以應用在許多硫化物。

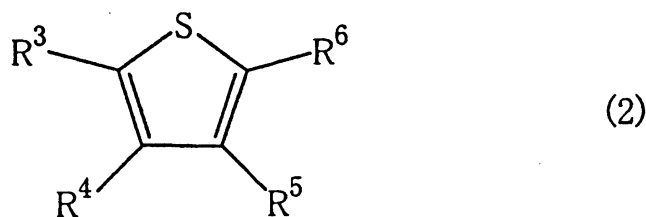
硫化物之實例包括，例如化學式(1)之硫化物：



其中， R^1 及 R^2 是相同的或不同的，其分別所表示的是

一取代或未取代碳氫基(例如一取代或未取代之烷基、一取代或未取代之烯基以及一取代或未取代之芳香烴基)，或是 R^1 及 R^2 一同與硫原子鍵結而形成一取代或未取代之環硫化物。

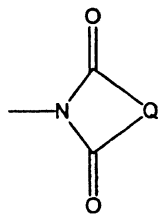
化學式(1)之硫化物的實例包括，例如化學式(2)之硫茂化合物：



其中， R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 可以是相同或是不同，而其分別所表示的是一氫原子、

- 一取代或未取代之碳氫基、
- 一鹵素原子、一硝基、一氰基、
- 一取代或未取代之矽烷基、

如下列化學式之取代或未取代之醯亞胺基：



其中 Q 表示一取代或未取代之烯基或炔基，或是一官能基如化學式： $X-Y-$ ，

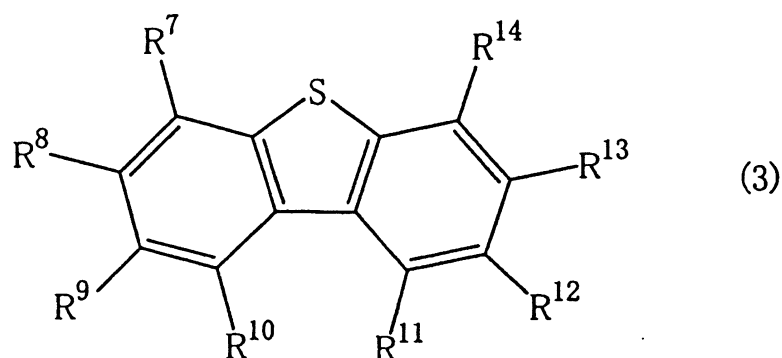
其中 X 表示一氫原子或是一取代或未取代之碳氫基，以及

Y 表示 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-O(O)C-$ 、 $-C(O)N(Z)-$ 、

-N(Z)C(O)-，其中 Z 表示一氫原子或是一取代或未取代之碳氫基，或是

在 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 之中兩相鄰之族群間一同與硫茂環鍵結而形成一融合環。

化學式(2)之環硫化物例如是如化學式(3)之二苯硫茂：



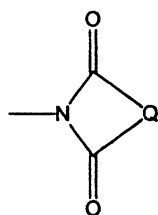
其中 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及 R^{14} 可以是相同或不同，而其個別所表示的是一氫原子、

一取代或未取代之碳氫基、

一鹵素原子、一硝基、一氰基、

一取代或未取代之矽烷基、

如下列化學式之取代或未取代之醯亞胺基：



其中 Q 表示一取代或未取代之烯基或炔基，或是

一官能基如化學式： $X-Y-$ ，

其中 X 表示一氫原子或是一取代或未取代之碳氫基，以及

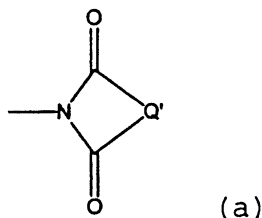
Y 表示 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-O(O)C-$ 、 $-C(O)N(Z)-$ 、 $-N(Z)C(O)-$ ，其中 Z 表示一氫原子或是一取代或未取代之碳氫基，或是

在 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及 R^{14} 之中兩相鄰之族群間一同與苯環鍵結而形成一融合環(例如是萘酚族或類似物)。

以下之係針對 R^1 至 R^{14} 做說明。

未取代之碳氫族之實例包括，例如一烷基、烯基、芳香烴基以及一芳香烴基烷基、芳香烴基烯基。

R^1 至 R^{14} 、X 與 Z 之取代碳氫基之實例包括，例如被一鹵素原子或原子(例如氟、氯、溴以及碘)、一硝基、氰基或三代矽烷基、一如化學式(a)之醯亞胺取代之碳氫基。



其中，Q' 表示取代或未取代之烯基(例如二甲基烯基、三甲基烯基及類似物)或芳香烴基烯基(例如 1,2-苯烯基、1,8-萘烯基、2,2'-二苯烯基及類似物)或

一官能基如化學式： $X'-Y'-$ ，

其中 X' 表示一氫原子，或是一取代或未取代之碳氫基，以及

Y' 表示 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-O(O)C-$ 、 $-C(O)N(Z')$ 、 $-N(Z')C(O)-$ ，其中 Z' 表示一氫原子或是一未取代之碳氫基。

上述之化學式：X-Y-之實例包括，例如，

- 一取代或未取代氧烷基，
- 一取代或未取代芳香氧烴基，
- 一取代或未取代芳香烴基氧烷基；
- 一取代或未取代醯基，
- 一取代或未取代氧醯基，
- 一取代或未取代羧基，以及
- 一取代或未取代胺基(例如醯基胺基或胺基羧基)。

取代或未取代之烷基之實例包括，例如具有 1 至 20 碳個原子之直線或分支鏈或環烷基，諸如一甲基、一乙基、一正丙基、一異丙基、一正丁基、一異丁基、一二-丁基、一三-丁基、一正戊基、一正十基、一環丙基、一 2,2-二甲基環丙基、一環戊基、一環己基、一薄荷基

以及一烷基，其至少被下列一類取代，其係選自

- 一氧烷基(例如一甲氧基、一乙氧基及類似物)，
 - 一芳香氧烴基(例如一苯氧基及類似物)，
 - 一芳香烴基氧烷基(例如一苯甲氧基及類似物)，
 - 一鹵素原子(例如氟及氯原子)，
 - 一醯基(例如一乙醯基以及一苯甲醯類)。
 - 一氧烷基碳基(例如一甲氧基碳基以及一乙氧基碳基)，
 - 一芳香氧烴基碳基(例如一苯氧基碳基)，
 - 一芳香烴基氧烷基碳基(例如一苯甲氧基碳基)，以及
 - 一羧基。
- 氧烷基之實例包括，例如一 C1-20 之氧烷基，諸如一

甲氧基、一乙氧基、一正丙氧基、一異丙氧基、一正丁氧基、一異丁氧基、一二-丁氧基、一三-丁氧基、一正戊氧基、一正己氧基、一正庚氧基、一正辛氧基、一 2-乙基己氧基、一壬氧基、一正十烷基、一 3,7-二甲基辛氧基、一月桂氧烷基、環丙氧基、2,2-二甲基環丙氧基、一環戊氧基、一環己氧基、一薄荷氧烷基、十一氧烷基、十二氧烷基、十三氧烷基、十四氧烷基、十五氧烷基、十六氧烷基、十七氧烷基、十八氧烷基、十九氧烷基、二十氧烷基及類似物。

芳香氧烴基之實例包括，例如一苯氧基、一 1-萘氧基、一 2-萘氧基，而取代的芳香氧烴基之實例包括，例如被上述烷基、上述氧烷基以及一鹵素原子取代之芳香氧烴基。

芳香氧烴基之實例包括，例如 C6-60 之芳香氧烴基，諸如 4-甲基苯氧基、4-乙基苯氧基、1,3,5-三甲基苯氧基、2-甲基苯氧基以及五氟苯氧基。

芳香烴基氧烷基之實例包括，例如 C7-60 之芳香烴基氧烷基，其由上述之氧烷基以及芳香烴基所組成，而其特殊之實例包括一苯甲氧基、2-苯甲基乙氧基、4-苯甲基丁氧基、5-苯甲基戊氧基、6-苯甲基己氧基、7-苯甲基庚氧基、8-苯甲基辛氧基及類似物。

鹵素原子之實例包括，例如一氟原子、一氯原子。

醯基之實例包括，例如 C1-20 之醯基，諸如一乙醯基、一丙醯基、一丁醯基、一異丁醯基、一特戊醇類、一苯甲醯基、一三氟乙醯基、一五氟苯甲醯基及類似物。

氧烷基碳基之實例包括，例如 C2-20 之氧烷基碳基，

其係由一碳基以及上述之氧烷基所組成，而其特殊之實例包括，例如一甲氧基碳基、一乙氧基碳基及類似物。

氧烷基碳基之實例包括，例如 C7-60 之氧烷基碳基，其係由一碳基以及上述所定義之氧烷基所組成，而其特殊之實例包括，例如一戊氧基碳基及類似物。

芳香氧烴基碳基之實例包括，例如 C8-60 之芳香氧烴基碳基，其係由一碳基以及上述所定義之芳香氧烴基所組成，而其特殊之實例包括，例如一甲苯氧基碳基及類似物。

取代的烷基之實例包括，例如氟甲基、氯甲基、三氟甲基、五氟乙基、過氟丁基、過氟辛基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、甲氧基乙基、甲氧基甲基碳基等等。

取代或未取代的芳香烴基之實例包括，例如 C6-60 之芳香烴基，諸如苯基、萘基、以及取代的苯基或萘基，其係為具有一取代基之芳香環，而此取代基譬如上述之烷基、芳香烴基、芳香烴基烷基、氧烷基、芳香氧烴基、芳香烴基氧烷基、鹵素原子、醯基、醯基胺基、硝基、氰基、羧基、氧烷基碳基及類似物。

上述之特殊實例包括，例如 2-甲基戊基、4-氯戊基、4-甲基戊基、4-甲氧基戊基、3-戊氧基戊基、2-硝基戊基、4-氯基戊基、3-甲氧基碳基戊基及類似物。

取代或未取代之芳香烴基烷基之實例包括由一芳香烴基與一烷基所組成，其特殊之實例包括，例如一苯甲基、4-氯苯甲基、4-甲基苯甲基、4-甲氧基苯甲基、3-戊氧基苯甲基、
2,3,5,6-四氟苯甲基、

2,3,5,6-四氟 4-甲基苯甲基、
2,3,5,6-四氟 4-甲氧基苯甲基、
2,3,5,6-四氟 4-甲氧基甲基苯甲基、
苯基乙基、苯基丁基、苯基己基或是類似物。

取代或未取代之芳香氧烴基之實例包括，例如三氟甲氧基、五氟乙氧基、等氟丁氧基、過氟己氧基、過氟辛氧基、甲氧基甲氧基、2-甲氧基乙氧基等等。

取代或未取代之芳香氧烴基之實例包括，例如 2-甲基苯氧基、4-甲基苯氧基、2-乙基苯氧基、2,4-二甲基苯氧基、2,4,6-三幾基苯氧基、2-甲基-4-乙基苯氧基、4-癸基苯氧基、4-氯苯氧基、4-甲氧基苯氧基、3-苯氧基苯氧基、2-硝基甘油苯氧基、4-氟基苯氧基、3-甲氧基碳基苯甲基、五氟苯氧基及類似物。

取代之芳香烴基氧烷基之實例包括，例如 4-氯甲苯氧基、4-甲基甲苯氧基、4-甲氧基甲苯氧基、3-苯氧基甲苯氧基、

2,3,5,6-三氟甲苯氧基、
2,3,5,6-三氟 4-甲基甲苯氧基、
2,3,5,6-三氟 4-甲氧基甲苯氧基、
2,3,5,6-三氟 4-甲氧基甲基甲苯氧基、
苯基乙氧基、苯基丁氧基、苯基己氧基及類似物。

未取代之烯基之實例包括，例如 C2-12 之烯基，諸如乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-甲基乙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-甲基-1-丙烯基、2-甲基 1-1 丙烯基、1-甲基-2-丙烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、1-

己烯基、2-環戊烯基、2-環己烯基、1-癸烯基及類似物。

取代之烯基之實例包括，例如一烯基，其係被一氧烷基、一芳香氧烴基、一芳香烴基氧烷基、一鹵素原子、一醯基、一氧烷基碳基、一芳香氧烴基碳基、一芳香烴基氧烷基碳基以及一羧基所取代。

取代或未取代之烯基特殊實例包括，例如一芳香烴基烯基，諸如苯乙烯基。

矽烷基之實例包括，例如被 1-3 個取代基取代之矽烷基，而此取代基係選自一取代或未取代之烷基、一取代或未取代之芳香烴基、一取代或未取代之芳香烴基烷基。

三代矽烷基之特殊實例包括，例如三甲基矽烷基、三乙基矽烷基甲基、三(正-丙基)矽烷基、三異丙基矽烷基、二甲基異丙基矽烷基、二乙基異丙基矽烷基、三-丁基二甲基矽烷基、戊基二甲基矽烷基、己基二甲基矽烷基、三戊基矽烷基、三苯甲基矽烷基、二苯甲基甲基矽烷基、二甲苯甲基矽烷基、三-丁基二苯甲基矽烷基等等。

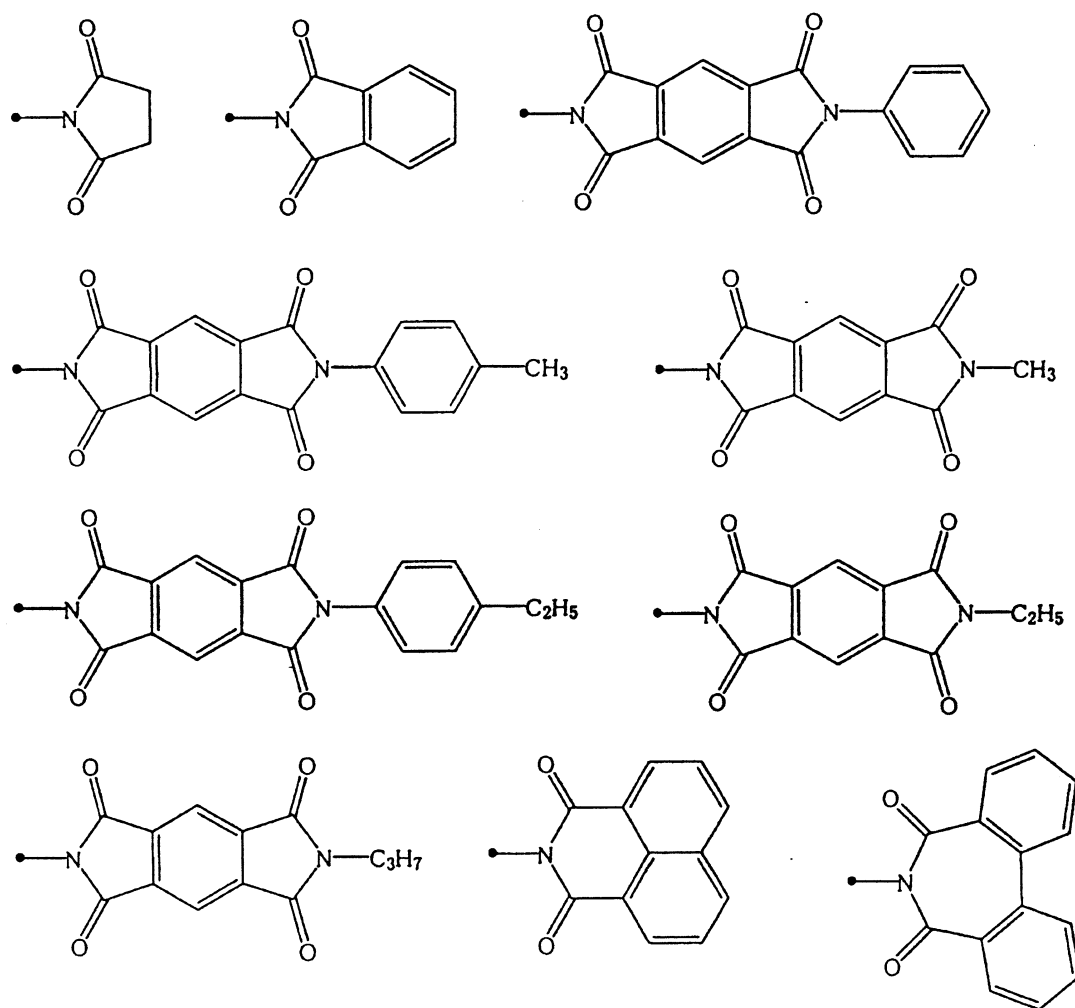
取代或未取代之醯基之實例包括，例如由取代或未取代之烷基芳香烴基、或芳香烴基烷基及碳基所組成之族群，諸如乙醯基、丙醯基、丁醯基、異丁醯基、特戊醯基、苯甲醯基、三氟乙醯基、五氟苯甲醯基或類似物。

芳香烴基烷基碳基之實例包括，例如由芳香烴基以及碳基所組成。

取代或未取代之氧醯基之實例包括，例如乙氧醯基、丙氧醯基、丁氧醯基、異丁氧醯基、特戊氧醯基、苯甲氧醯基、三氟乙氧醯基、五氟苯甲氧醯基等等。

取代或未取代之胺類之實例包括，例如甲醯胺類、乙醯胺類、丙醯胺類、丁醯胺類、苯甲醯胺類、三氟乙醯胺類、五氟苯甲醯胺類、二甲醯胺類、二乙醯胺類、二丙醯胺類、二丁醯胺類、二苯甲醯胺類、雙三氟乙醯胺類、雙五氟苯甲醯胺類等等。

取代或未取代之醯亞胺類之實例如以下所繪示，在圖中，”·”表示一鍵結位置。



取代或未取代之羧基之實例包括，例如以氧烷基碳基取代一取代的碳基。

特別是，甲氧基碳基、乙氧基碳基、乙丙氧基碳基、

己氧基碳基等等。

用於本發明之硫化物的實例包括，例如二甲基硫化物、二乙基硫化物、二(正-丙基)硫化物、二(正-丁基)硫化物、二(正-戊基)硫化物、二(正-己基)硫化物、二(正-庚基)硫化物、二(正-辛基)硫化物、二(正-壬基)硫化物、二(正-癸基)硫化物、二(正-十二基)硫化物、二(異丙基)硫化物、二(異丁基)硫化物、二(次-丁基)硫化物、二(三-丁基)硫化物、二(異戊基)硫化物、甲基丁基硫化物、二環戊基硫化物、二環己基硫化物、二環十二基硫化物、二苯基硫化物、二苯甲基硫化物、甲基苯基硫化物、乙基苯基硫化物、二(4-氯苯基)硫化物、二(3-甲基苯基)硫化物、二(2,4-氯苯基)硫化物、二(4-三氯甲基苯基)硫化物、二(4-硝基甘油苯基)硫化物、(4-氟苯基)(4-甲苯基)硫化物、(3-氯苯基)(4-甲苯基)硫化物、(4-硝基苯基)(4-氯甲基苯基)硫化物、(2-硝基苯基)苯基硫化物、(4-氯甲基苯基)苯基硫化物、9H-硫二苯併吡喃-9-on、3-乙醯胺-9H-硫二苯併吡喃-9-on、3-甲氧基碳基-9H-硫二苯併吡喃-9-on、苯基二苯併吡喃、1-乙基二苯併吡喃、3-(2-三氟甲基乙氧基)二苯併吡喃、(2-氫氧基乙基)苯基硫化物、(氯甲基)苯基硫化物、四氫硫茂、

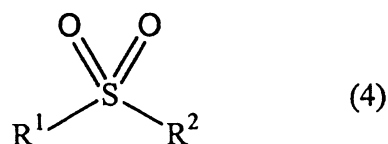
(甲氧基碳基甲基)苯[b]硫茂、
3-氯苯[b]硫茂、5-甲基苯[b]硫茂、
3,5-二溴苯[b]硫茂、
3,4-二氯苯[b]硫茂、
4,7-二甲氧基苯[b]硫茂、二苯硫茂、
3-辛氧基苯[b]硫茂、
5-辛氧基苯[b]硫茂、
3,5-二辛氧基苯[b]硫茂、
3,4-二辛氧基苯[b]硫茂、
4,7-二辛氧基苯[b]硫茂、
2,3-二辛基二苯[b]硫茂、
2,8-二辛基二苯[b]硫茂、
2,3-二辛氧基二苯硫茂、
2,8-二辛氧基二苯硫茂、
1,9-二辛氧基二苯硫茂、
4,6-二辛氧基二苯硫茂、
1,2,8,9-四辛氧基二苯硫茂、
1,4,6,9-四辛氧基二苯硫茂、
1,2,4,6,8,9-六辛氧基二苯硫茂、
1,3-二辛氧基二苯硫茂、
1,2,9-三辛氧基二苯硫茂、
3,4-二辛氧基二苯硫茂、
1,2,3,4,6,9-六辛氧基二苯硫茂、
2,3-二氯二苯硫茂、
2,8-二氯二苯硫茂、

2,3-二氟二苯硫茂、
2,8-二氟二苯硫茂、
2,3-二苯基二苯硫茂、
2,8-二苯基二苯硫茂、
2,3-二苯氧基二苯硫茂、
2,8-二苯氧基二苯硫茂、
2,3-二苯甲基二苯硫茂、
2,8-二苯甲基二苯硫茂、
2,3-二苯甲氧基二苯硫茂、
2,8-二苯甲氧基二苯硫茂、
2,3-雙(三甲基矽烷基)二苯硫茂、
2,8-雙(三甲基矽烷基)二苯硫茂、
2,3-雙(三苯基矽烷基)二苯硫茂、
2,8-雙(三苯基矽烷基)二苯硫茂、
2,3-雙(三苯甲基矽烷基)二苯硫茂、
2,8-雙(三苯甲基矽烷基)二苯硫茂、
2,3-二乙醯基二苯硫茂、
2,8-二乙醯基二苯硫茂、
2,3-二乙氧醯基二苯硫茂、
2,8-二乙氧醯基二苯硫茂、
2,3-雙(二乙醯胺基)二苯硫茂、
2,8-雙(二乙醯胺基)二苯硫茂、
2,3-雙(苯乙烯基)二苯硫茂、
2,8-雙(苯乙烯基)二苯硫茂、
2,3-二氰基二苯硫茂、

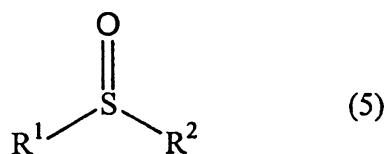
2,8-二氰基二苯硫茂、
 二萘[2,1-b:1',2'-d]二苯硫茂、
 二蒽[2,1-b:1',2'-d]二苯硫茂等等。

在上述之金屬氧化物催化劑存在時硫化物與過氧化氫之反應中，硫化物之硫原子會被氧化，而磺胺或亞磺胺化合物因此形成。

化學式(1)之硫化物係用來形成化學式(4)之磺胺化合物：

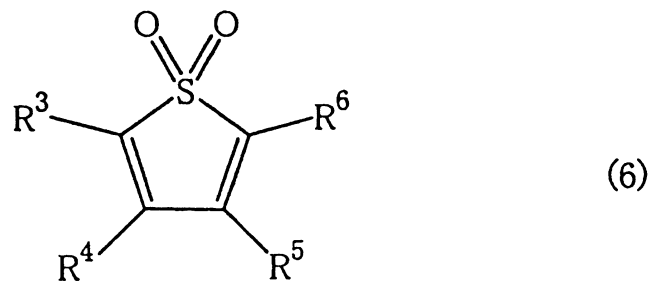


其中 R^1 及 R^2 如先前所定義，或是化學式(5)之亞磺胺化合物：

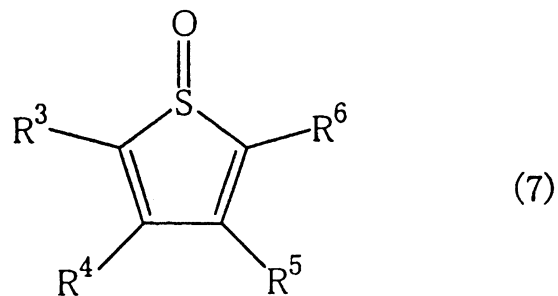


其中 R^1 及 R^2 如先前所定義。化學式(5)之亞磺胺化合物也可以用來生成化學式(4)之磺胺化合物，其反應通常是在金屬氧化物催化劑存在時將化學式(5)之亞磺胺化合物與過氧化氫反應，而此金屬氧化物催化劑係為用於將化學式(1)之硫化物反應成磺胺或是亞磺胺化合物之金屬氧化物催化劑。

以下為化學式(6)之磺胺化合物：

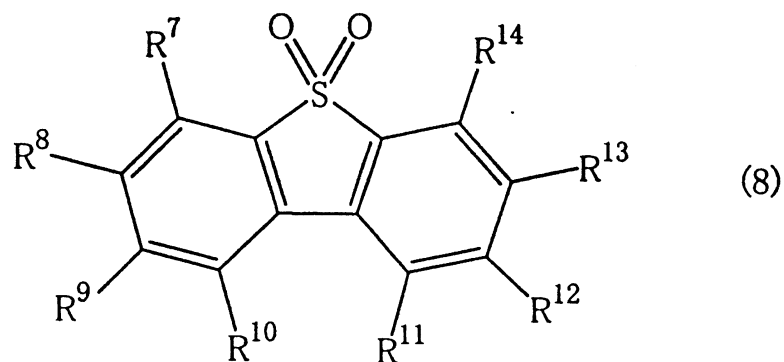


其中 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 如先前所定義，或是化學式(7)之亞磺胺化合物：

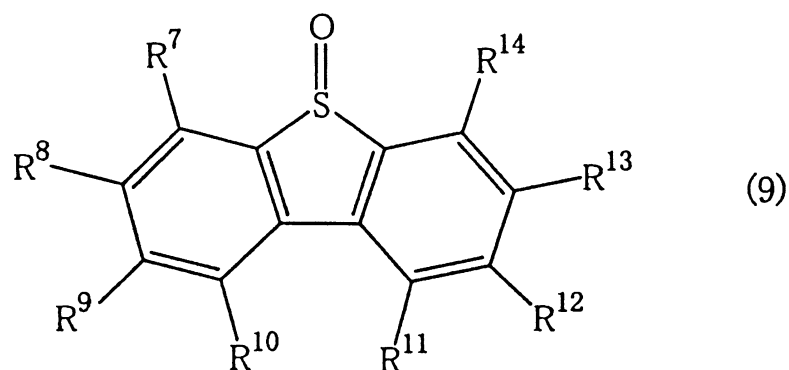


其中 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 如先前所定義，其係於本發明之金屬氧化物催化劑存在時，將先前所述之化學式(2)之硫化物與過氧化氫反應而取得。

以下為化學式(8)之磺胺化合物：



其中 R^7 至 R^{14} 如先前所定義，或是化學式(9)之亞磺胺化合物：



其中 R^7 至 R^{14} 如先前所定義，其係於本發明之金屬氧化物催化劑存在時，將先前所述之化學式(3)之硫化物與過氧化氫反應而取得。

在硫化物與過氧化氫的反應中，金屬氧化物一般是使用催化劑之用量，通常是每莫耳的硫化物使用 0.0005 莫耳的催化劑，而無上限，但是就經濟上的考量，較佳的是每莫耳的硫化物使用 1 莫耳或以下的催化劑量。

通常所使用之過氧化氫是水溶液形式之過氧化氫，當然，也可以使用溶於一惰性有機溶劑中之過氧化氫。水溶液過氧化氫或是有機溶劑溶液可以包含任何濃度之過氧化氫，而無上限。但就經濟上與安全上的考量，較佳的濃度是 1% 至 60% 的重量百分比。商業可購買到的水溶液過氧化氫也可以使用，或稀釋或濃縮至預定使用之濃度。例如，溶於惰性有機溶劑中之過氧化氫的製備可利用以惰性有機溶劑萃取水溶液過氧化氫，或是在惰性有機溶劑存在之下蒸餾水溶液過氧化氫。

過氧化氫一般的使用量是每莫耳的硫化物使用至少 0.8 莫耳，而無上限。然而，使用過多的量會有經濟上的缺點，因此較佳的是每莫耳的硫化物使用 10 莫耳或以下的過氧化氫。在此反應中，磺胺或磺胺化合物可以選擇性

的藉由控制過氧化氫的含量來製造，例如，磺胺化合物可以選擇性的利用過氧化氫來生成，譬如，每莫耳的硫化物使用 1.5 莫耳或更高的過氧化氫。而亞磺胺化合物可以選擇性的利用每莫耳的硫化物使用至少 0.8 莫耳以及低於 1.5 莫耳的過氧化氫來生成。倘若使用含有金屬氧化物之製備液體，在此製備液體中過氧化氫之使用量可以根據其含量來評估。

此反應亦允許在水中、有機溶劑中或是水與有機溶劑之混合液中進行。有機溶劑之實例包括醚類溶劑，諸如乙醚、甲基三丁基醚以及四氫呋喃；一酯類溶劑，諸如乙酸乙酯；醇類溶劑，諸如甲醇、乙醇以及三丁醇；以及睛類溶劑，諸如乙睛以及丙睛；芳香碳氫溶劑，諸如甲苯、二甲苯以及氯苯；以及脂肪族碳氫溶劑，諸如環己烷以及正-庚烷。水或有機溶劑之使用量是使用適合的用量，而並無限制，但就體積效益以及類似因素的考量，一般每 1 份重量硫化物是使用 100 份重量的水或有機溶劑。

在過低的溫度下，此反應的進行會過低，而若是在過高的溫度下，可能會發生次反應，譬如未反應之硫化物或是磺胺或亞磺胺化合物的沈澱反應。因此此反應之溫度較佳的是介於攝氏 -20 至攝氏 100 度。

通常，此反應之進行可以先混合硫化物、過氧化氫以及金屬氧化物催化劑，以使其彼此之間能接觸，而對混合的程度並無限制。或者是，將金屬或金屬化合物、過氧化氫以及硫化物混合，以使其彼此之間能接觸，如此一來，當金屬氧化物催化劑製備好時，硫化物與過氧化氫之反應

便可以進行。

此反應可以在一相轉移催化劑存在時進行。相轉移催化劑之實例包括四級銨鹽、四級鎘鹽以及大-環聚醚，較佳的是四級銨鹽。

四級銨鹽之實例包括四級銨氯化物，諸如三辛基甲基氯化銨、三辛基乙基氯化銨、二月桂基二甲基氯化銨、月桂基三甲基氯化銨、硬脂基三甲基氯化銨、月桂基二甲基苯甲基氯化銨、三辛基甲基氯化銨、三癸基甲基氯化銨、三己基甲基氯化銨、三十二基甲基氯化銨、四丁基氯化銨、苯甲基三甲基氯化銨、正-月桂基氮吡啶、正-鯨蠟基氮吡啶以及正-月桂基氮甲基吡啶；四級銨溴化物其各自具有溴離子，且溴離子係取代上述各四級銨氯化物結構中之氯離子；四級銨碘化物其各自具有碘離子，且碘離子係取代上述各四級銨氯化物結構中之氯離子；四級銨亞硫酸鹽其各自具有亞硫酸鹽離子，且亞硫酸鹽離子係取代上述各四級銨氯化物結構中之氯離子；四級銨硫酸鹽其各自具有硫酸鹽離子，且硫酸鹽離子係取代上述各四級銨氯化物結構中之氯離子；以及四級銨硫酸氫其各自具有硫酸氫離子，且硫酸氫離子係取代上述各四級銨氯化物結構中之氯離子。

四級鎘鹽之實例包括四丁基溴化鎘，而大-環聚醚之實例包括 12-冠狀-4、18-冠狀-6 以及苯-18-冠狀-6。

相轉移催化劑之用量依照硫化物通常是 0.0005 莫耳或更多，而無上限，但就經濟上的考量，依照硫化物一般是使用 1 莫耳或更低。此相轉移催化劑亦可以用於上述所製

備之金屬氧化物催化劑。

此反應可以在大氣壓力或是強壓下進行。此反應可以利用傳統的分析技術作監控，例如氣相層析法、高效能液相層析法、薄膜層析法、NMR、IR 以及類似方法。

在反應結束之後，反應液體本身或是選擇性的被還原劑處理的反應液體，此還原劑例如是用於沈澱殘留的過氧化氫的硫代硫酸鈉以及氫亞硫酸鈉，將會被濃縮或是結晶處理，藉以收集目標物磺胺或亞磺胺化合物。或者是，反應液體本身或是選擇性的被加入水以及/或不溶於水的有機溶劑的反應液體，而進行萃取，且濃縮有機溶劑，以取得磺胺或亞磺胺化合物。所取得之磺胺或亞磺胺化合物可以利用蒸餾以及管柱層析的程序而純化之。

不溶於水的有機溶劑之實例包括，例如芳香碳氫溶劑，例如甲苯、二甲苯以及氯苯；鹵素化的碳氫溶劑諸如氯甲烷、二氯乙烷以及氯仿；醚類溶劑例如乙醚、甲基三丁基醚以及四氫呋喃；以及酯類溶劑，例如乙酸乙酯。上述溶劑之使用並無特別限制。

在以結晶程序而移除上述之磺胺或亞磺胺化合物之後的濾液，或是在含有金屬氧化物催化劑之混合物的萃取程序之後的水層，可能在其他反應仍有作用。此濾液或水層本身或是選擇性的被濃縮的濾液或水層，可以被用在反應中。

磺胺化合物之實例包括，例如二甲基磺胺、二乙基磺胺、二(正-丙基)磺胺、二(正-丁基)磺胺、二(正-戊基)磺胺、二(正-己基)磺胺、二(正-庚基)磺胺、二(正-辛基)磺胺、二

(正-壬基)磺胺、二(正-癸基)磺胺、二(正-十二基)磺胺、二(異丙基)磺胺、二(異丁基)磺胺、二(次-丁基)磺胺、二(三-丁基)磺胺、二(異戊基)磺胺、甲基丁基磺胺、二環戊基磺胺、二環己基硫化物、二環十二基磺胺、二苯基磺胺、二苯甲基磺胺、甲基苯基磺胺、乙基苯基磺胺、二(4-氯苯基)磺胺、二(3-甲基苯基)磺胺、二(2,4-氯苯基)磺胺、二(4-三氯甲基苯基)磺胺、
二(4-硝基苯基)磺胺、
(4-氟苯基)(4-甲苯基)磺胺、
3-氯苯基 4-甲苯基磺胺、
(2-硝基苯基)苯基磺胺、
(4-硝基苯基)(4-氯苯基)磺胺、
(4-氯甲基苯基)苯基磺胺、
10,10-二氧-9H-硫二苯併吡喃-9-on、
10,10-二氧-3-乙醯胺-9H-硫二苯併吡喃-9-on、
10,10-二氧-3-甲氧基碳基-9H-硫二苯併吡喃-9-on、
苯基二苯併吡喃-10,10-二氧化物、
1-乙基苯基二苯併吡喃-10,10-二氧化物、
3-(2-三氟甲基乙氧基)二苯併吡喃-10,10-二氧化物、
(2-氫氧基乙基)苯基磺胺、(氯甲基)苯基磺胺、
(甲氧基碳基甲基)苯基磺胺、
四甲亞基磺胺、
苯[b]硫茂磺胺、3-氯苯[b]硫茂磺胺、
3,5-二溴苯[b]硫茂磺胺、
3,4-二氯苯[b]硫茂磺胺、

5-甲基苯[b]硫茂磺胺、
4,7-二甲氧基苯[b]硫茂磺胺、
3-辛氧基苯[b]硫茂磺胺、
5-辛氧基苯[b]硫茂磺胺、
3,5-二辛氧基苯[b]硫茂磺胺、
3,4-二辛氧基苯[b]硫茂磺胺、
4,7-二辛氧基苯[b]硫茂磺胺、
二苯硫茂-5,5-二氧化物、
2,3-二辛基二苯[b]硫茂磺胺、
2,8-二辛基二苯[b]硫茂磺胺、
2,3-二辛氧基二苯硫茂磺胺、
2,8-二辛氧基二苯硫茂磺胺、
1,9-二辛氧基二苯硫茂磺胺、
4,6-二辛氧基二苯硫茂磺胺、
1,2,8,9-四辛氧基二苯硫茂磺胺、
1,4,6,9-四辛氧基二苯硫茂磺胺、
1,2,4,6,8,9-六辛氧基二苯硫茂磺胺、
1,3-二辛氧基二苯硫茂磺胺、
1,2,9-三辛氧基二苯硫茂磺胺、
3,4-二辛氧基二苯硫茂磺胺、
1,2,3,4,6,9-六辛氧基二苯硫茂磺胺、
2,3-二氯二苯硫茂磺胺、
2,8-二氯二苯硫茂磺胺、
2,3-二氟二苯硫茂磺胺、
2,8-二氟二苯硫茂磺胺、

2,3-二苯基二苯硫茂磺胺、
2,8-二苯基二苯硫茂磺胺、
2,3-二苯氧基二苯硫茂磺胺、
2,8-二苯氧基二苯硫茂磺胺、
2,3-二苯甲基二苯硫茂磺胺、
2,8-二苯甲基二苯硫茂磺胺、
2,3-二苯甲氧基二苯硫茂磺胺、
2,8-二苯甲氧基二苯硫茂磺胺、
2,3-雙(三甲基矽烷基)二苯硫茂磺胺、
2,8-雙(三甲基矽烷基)二苯硫茂磺胺、
2,3-雙(三苯基矽烷基)二苯硫茂磺胺、
2,8-雙(三苯基矽烷基)二苯硫茂磺胺、
2,3-雙(三苯甲基矽烷基)二苯硫茂磺胺、
2,8-雙(三苯甲基矽烷基)二苯硫茂磺胺、
2,3-二乙醯基二苯硫茂磺胺、
2,8-二乙醯基二苯硫茂磺胺、
2,3-二乙氧醯基二苯硫茂磺胺、
2,8-二乙氧醯基二苯硫茂磺胺、
2,3-雙(二乙醯胺基)二苯硫茂磺胺、
2,8-雙(二乙醯胺基)二苯硫茂磺胺、
2,3-雙(苯乙烯基)二苯硫茂磺胺、
2,8-雙(苯乙烯基)二苯硫茂磺胺、
2,3-二氰基二苯硫茂磺胺、
2,8-二氰基二苯硫茂磺胺、
二萘[2,1-b:1',2'-d]二苯硫茂磺胺、

二蒽[2,1-b:1',2'-d]二苯硫茂磺胺等等。

亞磺胺化合物之實例包括，例如二甲基亞磺胺、二乙基亞磺胺、二(正-丙基)亞磺胺、二(正-丁基)亞磺胺、二(正-戊基)亞磺胺、二(正-己基)亞磺胺、二(正-庚基)亞磺胺、二(正-辛基)亞磺胺、二(正-壬基)亞磺胺、二(正-癸基)亞磺胺、二(正-十二基)亞磺胺、二(異丙基)亞磺胺、二(異丁基)亞磺胺、二(次-丁基)亞磺胺、二(三-丁基)亞磺胺、二(異戊基)亞磺胺、甲基丁基亞磺胺、二環戊基亞磺胺、二環己基硫化物、二環十二基亞磺胺、二苯基亞磺胺、二苯甲基亞磺胺、甲基苯基亞磺胺、乙基苯基亞磺胺、二(4-氯苯基)亞磺胺、

二(3-甲基苯基)亞磺胺、

二(2,4-氯苯基)亞磺胺、

二(4-三氯甲基苯基)亞磺胺、

二(4-硝基苯基)亞磺胺、4-氟苯基 4-甲苯基亞磺胺、

(3-氯苯基)(4-甲苯基)亞磺胺、

(4-硝基苯基)(4-氯苯基)亞磺胺、

(2-硝基苯基)苯基亞磺胺、

(4-氯甲基苯基)苯基亞磺胺、

10,10-氧-9H-硫二苯併吡喃-9-on、

10,10-氧-3-乙醯胺-9H-硫二苯併吡喃-9-on、

10,10-氧-3-甲氧基碳基-9H-硫二苯併吡喃-9-on、

苯基二苯併吡喃-10,10-氧化物、

1-乙基苯基二苯併吡喃-10,10-氧化物、

3-(2-三氟甲基乙氧基)二苯併吡喃-10,10-氧化物、

苯基(氯甲基)亞磺胺、
(2-氯氧基乙基)苯基亞磺胺、四甲亞基亞磺胺、
(甲氧基碳基甲基)苯基[b]硫茂亞磺胺、
3-氯苯[b]硫茂亞磺胺、
3,5-二溴苯[b]硫茂亞磺胺、
3,4-二氯苯[b]硫茂亞磺胺、
5-甲基苯[b]硫茂亞磺胺、
4,7-二甲氧基苯[b]硫茂亞磺胺、
3-辛氧基苯[b]硫茂亞磺胺、
5-辛氧基苯[b]硫茂亞磺胺、
3,5-二辛氧基苯[b]硫茂亞磺胺、
3,4-二辛氧基苯[b]硫茂亞磺胺、
4,7-二辛氧基苯[b]硫茂亞磺胺、
二苯硫茂-5-氧化物、
2,3-二辛基二苯[b]硫茂亞磺胺、
2,8-二辛基二苯[b]硫茂亞磺胺、
2,3-二辛氧基二苯硫茂亞磺胺、
2,8-二辛氧基二苯硫茂亞磺胺、
1,9-二辛氧基二苯硫茂亞磺胺、
4,6-二辛氧基二苯硫茂亞磺胺、
1,2,8,9-四辛氧基二苯硫茂亞磺胺、
1,4,6,9-四辛氧基二苯硫茂亞磺胺、
1,2,4,6,8,9-六辛氧基二苯硫茂亞磺胺、
1,3-二辛氧基二苯硫茂亞磺胺、
1,2,9-三辛氧基二苯硫茂亞磺胺、

- 3,4-二辛氧基二苯硫茂亞磺胺、
- 1,2,3,4,6,9-六辛氧基二苯硫茂亞磺胺、
- 2,3-二氯二苯硫茂亞磺胺、
- 2,8-二氯二苯硫茂亞磺胺、
- 2,3-二氟二苯硫茂亞磺胺、
- 2,8-二氟二苯硫茂亞磺胺、
- 2,3-二苯基二苯硫茂亞磺胺、
- 2,8-二苯基二苯硫茂亞磺胺、
- 2,3-二苯氧基二苯硫茂亞磺胺、
- 2,8-二苯氧基二苯硫茂亞磺胺、
- 2,3-二苯甲基二苯硫茂亞磺胺、
- 2,8-二苯甲基二苯硫茂亞磺胺、
- 2,3-二苯甲氧基二苯硫茂亞磺胺、
- 2,8-二苯甲氧基二苯硫茂亞磺胺、
- 2,3-雙(三甲基矽烷基)二苯硫茂亞磺胺、
- 2,8-雙(三甲基矽烷基)二苯硫茂亞磺胺、
- 2,3-雙(三苯基矽烷基)二苯硫茂亞磺胺、
- 2,8-雙(三苯基矽烷基)二苯硫茂亞磺胺、
- 2,3-雙(三苯甲基矽烷基)二苯硫茂亞磺胺、
- 2,8-雙(三苯甲基矽烷基)二苯硫茂亞磺胺、
- 2,3-二乙醯基二苯硫茂亞磺胺、
- 2,8-二乙醯基二苯硫茂亞磺胺、
- 2,3-二乙氧醯基二苯硫茂亞磺胺、
- 2,8-二乙氧醯基二苯硫茂亞磺胺、
- 2,3-雙(二乙醯胺基)二苯硫茂亞磺胺、

2,8-雙(二乙醯胺基)二苯硫茂亞磺胺、
2,3-雙(苯乙炔基)二苯硫茂亞磺胺、
2,8-雙(苯乙炔基)二苯硫茂亞磺胺、
2,3-二氰基二苯硫茂亞磺胺、
2,8-二氰基二苯硫茂亞磺胺、
二萘[2,1-b:1',2'-d]二苯硫茂亞磺胺、
二蒽[2,1-b:1',2'-d]二苯硫茂亞磺胺等等。

本發明更以下列實例以詳細說明之，但並非用以限定本發明。

實例 1

在氮氣環境下，將 0.55 克的鎢金屬加至 2.6 毫升的水中，並在室溫中攪拌，並且加入 5 克 30 wt% 的過氧化氫並攪拌之，以製備成氧化鎢催化劑水溶液。之後，將此水溶液保持在攝氏 40 度之溫度，之後，再於水溶液中加入 1280 毫升的乙醇以及 44 克的 2,8-二辛氧基二苯硫茂。接著，再加入 25 克 30 wt% 的過氧化氫，並且在攝氏 45 度的溫度反應 5 小時。然後，再以冰冷卻之，並加入 1300 毫升 6 wt% 的硫代硫酸鈉水溶液，隨後，加入甲苯，而萃取之。再以水清洗所製得之有機層之後，將有機相濃縮，以取得 47 克的 2,8-二辛氧基二苯硫茂磺胺。
產率：99%。

實例 2

在室溫下，於通有氮氣之 50ml 的 scklenk 管中加入 8.0

毫克的鎢、20.6 毫克的甲基三辛基銨硫酸氫以及 6.1 克 30 wt% 的過氧化氫水溶液。此混合液在攝氏 27 度中攪拌 30 分鐘之後便形成氧化鎢催化劑水溶液。之後，在此水溶液中以滴入的方式加進 4 克的二苯基硫化物，時間超過 10 分鐘，並且在攝氏 27 度下攪拌反應 2 小時。在一系列的反應程序之後，將可生成並沈澱出固態的二苯基磺胺，此時避免再攪拌之。之後，再加入 5 毫升的乙酸乙酯，以使反應繼續進行。在反應結束之後，在反應液體中加入 11.3 克 10 wt% 的亞硫酸氫鈉水溶液，並攪拌 30 分鐘，接著加入 50 毫升的乙酸乙酯以及正-癸烷(用來作為分析之內標物)，然後攪拌並安置好。之後，分離出來的有機層將以氣相層析法分析。

二苯基磺胺之產率：94.5%(基於二苯基硫化物)

二苯基亞磺胺之產率：5.4%(基於二苯基硫化物)

實例 3

在室溫下，於通有氮氣之 50ml 的 scklenk 管中加入 7.3 毫克的鎢以及 5.6 克 30 wt% 的過氧化氫水溶液。此混合液在攝氏 27 度中攪拌 20 分鐘之後便製成氧化鎢催化劑水溶液。之後，在此水溶液中加入 14.3 毫克的甲基三辛基銨氯化物，之後以滴入的方式加進 3.7 克的二苯基硫化物，時間超過 10 分鐘，並且在攝氏 27 度下攪拌反應 2 小時。在反應結束之後，再加入 20 毫升的乙酸乙酯以及 10.3 克 10 wt% 的亞硫酸氫鈉，並攪拌 30 分鐘，之後，加入正-癸烷(用來作為分析之內標物)，然後攪拌並安置好。之後，

分離出來的有機層將以氣相層析法分析。

二苯基磺胺之產率：96.8% (基於二苯基硫化物)

二苯基亞磺胺之產率：3.1% (基於二苯基硫化物)

實例 4

在室溫下，於通有氮氣之 50ml 的 scklenk 管中加入 11 毫克的鎢以及 100 毫克 30 wt% 的過氧化氫水溶液。此混合液在攝氏 40 度中攪拌 20 分鐘以製成氧化鎢催化劑水溶液。之後，再於水溶液中加入 3 克的乙醇以及 372 毫克的二苯基硫化物。接著，再以滴入的方式加入 500 毫克 30 wt% 的過氧化氫，時間超過 10 分鐘，並且在攝氏 40 度的溫度反應 2 小時。在反應結束之後，再加入 20 毫升的乙酸乙酯以及正-癸烷(用來作為分析之內標物)，並攪拌之。而所製得之溶液將以氣相層析法分析。

二苯基磺胺之產率：99.0% (基於二苯基硫化物)

二苯基亞磺胺之產率：1.0% (基於二苯基硫化物)

實例 5

在室溫下，於通有氮氣之 50ml 的 scklenk 管中加入 7.8 毫克的鎢金屬以及 2.6 克 30 wt% 的過氧化氫水溶液。此混合液在攝氏 27 度中攪拌 20 分鐘之後便製成氧化鎢催化劑水溶液。之後，在此水溶液中以滴入的方式加進 7 克的甲醇以及 3.9 克的二苯基硫化物，時間超過 10 分鐘，並且在攝氏 27 度下攪拌反應 2 小時。在反應結束之後，再加入 20 毫升的乙酸乙酯以及 10.3 克 10 wt% 的亞硫酸氫鈉，

並攪拌 30 分鐘，之後，加入正-癸烷(用來作為分析之內標物)，然後攪拌並安置好。之後，分離出來的有機層將以氣相層析法分析。

二苯基磺胺之產率：18.8%(基於二苯基硫化物)

二苯基亞磺胺之產率：80.6%(基於二苯基硫化物)

實例 6

在室溫下，於通有氮氣之 50ml 的 scklenk 管中加入 11 毫克的鎢以及 100 毫克 30 wt% 的過氧化氫水溶液。此混合液在攝氏 40 度中攪拌 20 分鐘以製成氧化鎢催化劑水溶液。之後，加入 3 克的甲醇以及 268 毫克的苯[b]硫茂。接著，加入 500 毫克 30 wt%的過氧化氫，時間超過 10 分鐘，並且在攝氏 40 度的溫度反應 2 小時。在反應結束之後，再加入 20 毫升的乙酸乙酯以及正-癸烷(用來作為分析之內標物)，並攪拌且安置之。而有機層將以氣相層析法分析。

苯[b]硫茂磺胺之產率：99.5%(基於苯[b]硫茂)

苯[b]硫茂亞磺胺之產率：0.5%(基於苯[b]硫茂)

實例 7

此反應的進行係與實例 4 相似，除了以 15 毫克的硫化鎢取代 11 毫克的鎢之外，以及以甲醇取代乙醇之外。

二苯基磺胺之產率：99.5%(基於二苯基硫化物)。二苯基

亞磺胺之產率：0.5%(基於二苯基硫化物)。

實例 8

肆、中文發明摘要

一種製備磺胺或亞磺胺化合物的方法，其特徵在於當一金屬氧化物催化劑存在之下將一硫化物與一過氧化氫反應，金屬氧化物催化劑係藉由將過氧化氫與至少一金屬或金屬化合物反應而取得，而金屬或金屬化合物係選自鎢金屬；鉬金屬；一鎢化合物，其包括鎢，以及 IIIb、IVb、Vb 或 VIb 族之元素，除了氧以外；以及一鉬化合物，其包括鉬，以及 IIIb、IVb、Vb 或 VIb 族之元素，除了氧以外。

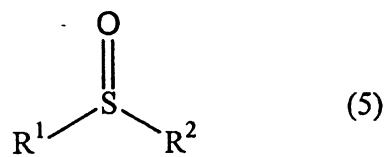
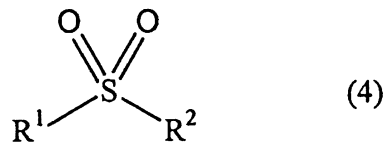
伍、英文發明摘要

There is provided a method for preparing a sulfone or sulfoxide compound, characterized in that a sulfide compound is allowed to react with hydrogen peroxide in the presence of a metal oxide catalyst formed by the reaction of hydrogen peroxide with at least one metal or metal compound selected from tungsten metal; molybdenum metal; a tungsten compound comprising tungsten and a Group IIIb, IVb, Vb or VIb element exclusive of oxygen; and a molybdenum compound comprising molybdenum and a Group IIIb, IVb, Vb or VIb element exclusive of oxygen.

陸、(一)、本案指定代表圖為：第_____圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



此反應的進行係與實例 4 相似，除了以 12 毫克的溴化鎢取代 11 毫克的鎢之外，以及以甲醇取代乙醇之外。二苯基磺胺之產率：69.0% (基於二苯基硫化物)。二苯基亞磺胺之產率：31.0% (基於二苯基硫化物)。

實例 9

此反應的進行係與實例 4 相似，除了以 6 毫克的鉬取代 11 毫克的鎢之外，以及以甲醇取代乙醇之外。二苯基磺胺之產率：89.0% (基於二苯基硫化物)。二苯基亞磺胺之產率：11.0% (基於二苯基硫化物)。

依據本發明，磺胺或磺胺化合物可以容易且有選擇性的製成。

拾、申請專利範圍

1. 一種製備磺胺或亞磺胺化合物的方法，包括在一金屬氧化物催化劑存在之下將一硫化物與一過氧化氫反應，該金屬氧化物催化劑係藉由將該過氧化氫與至少一金屬或金屬化合物反應而取得，而該金屬或金屬化合物係選自

(a) 鎢金屬，

(b) 鉬金屬，

(c) 一鎢化合物，包括

(i) 鎢，以及

(ii) IIIb、IVb、Vb 或 VIb 族之一元素，除了氧以

外，以及

此反應的進行係與實例 4 相似，除了以 12 毫克的溴化鎢取代 11 毫克的鎢之外，以及以甲醇取代乙醇之外。二苯基磺胺之產率：69.0% (基於二苯基硫化物)。二苯基亞磺胺之產率：31.0% (基於二苯基硫化物)。

實例 9

此反應的進行係與實例 4 相似，除了以 6 毫克的鉬取代 11 毫克的鎢之外，以及以甲醇取代乙醇之外。二苯基磺胺之產率：89.0% (基於二苯基硫化物)。二苯基亞磺胺之產率：11.0% (基於二苯基硫化物)。

依據本發明，磺胺或磺胺化合物可以容易且有選擇性的製成。

拾、申請專利範圍

1. 一種製備磺胺或亞磺胺化合物的方法，包括在一金屬氧化物催化劑存在之下將一硫化物與一過氧化氫反應，該金屬氧化物催化劑係藉由將該過氧化氫與至少一金屬或金屬化合物反應而取得，而該金屬或金屬化合物係選自

(a) 鎢金屬，

(b) 鉬金屬，

(c) 一鎢化合物，包括

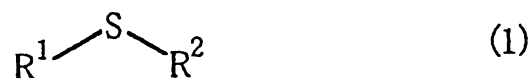
(i) 鎢，以及

(ii) IIIb、IVb、Vb 或 VIb 族之一元素，除了氧以

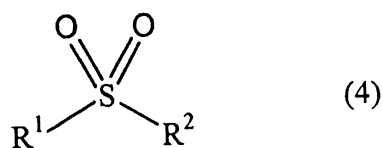
外，以及

(d)一鉬化合物，包括
 (i)鉬，以及
 (ii)IIIb、IVb、Vb 或 VIb 族之一元素，除了氧以外。

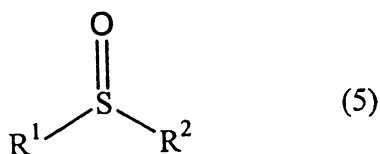
2.如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該硫化物係為一具有化學式(1)之硫化物：



其中， R^1 及 R^2 是相同的或不同的，其分別所表示的是一取代或未取代碳氫基或是 R^1 及 R^2 一同與硫原子鍵結而形成一取代或未取代之環硫化物，而該磺胺化合物係為一具有化學式(4)之磺胺化合物：

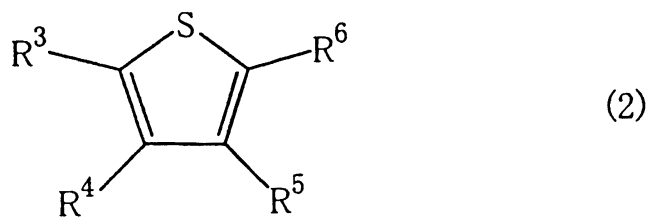


其中 R^1 及 R^2 如上所定義，或是該亞磺胺化合物係為化學式(5)之一亞磺胺化合物：



其中 R^1 及 R^2 如上所定義。

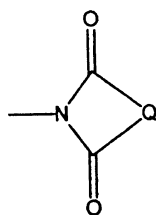
3.如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該硫化物係為一具有化學式(2)之硫化物：



其中， R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 可以是相同或是不同，而其分別所表示的是一氫原子、

- 一取代或未取代之碳氫基、
- 一鹵素原子、一硝基、一氰基、
- 一取代或未取代之矽烷基、

如下列化學式之取代或未取代之醯亞胺基：



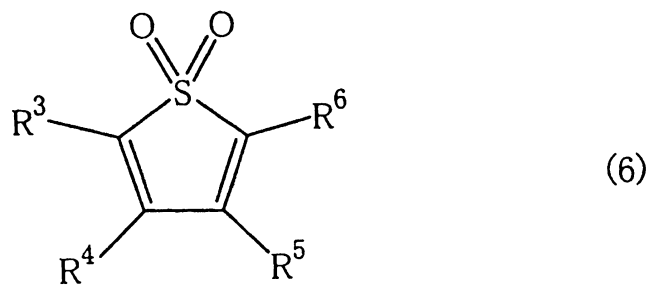
其中 Q 表示一取代或未取代之烯基或炔基，或是一官能基如化學式： $X-Y-$ ，

其中 X 表示一氫原子或是一取代或未取代之碳氫基，以及

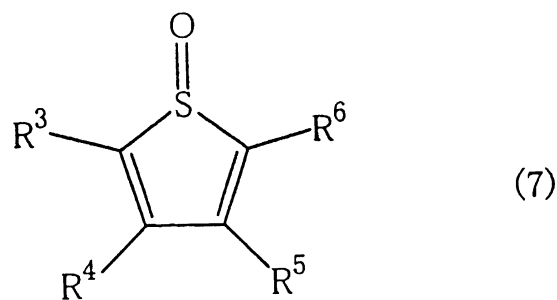
Y 表示 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-O(O)C-$ 、 $-C(O)N(Z)-$ 、 $-N(Z)C(O)-$ ，其中 Z 表示一氫原子或是一取代或未取代之碳氫基，或是

在 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 之中兩相鄰之族群間一同與硫茂環鍵結而形成一融合環，而

該磺胺化合物係為化學式(6)之一磺胺化合物：

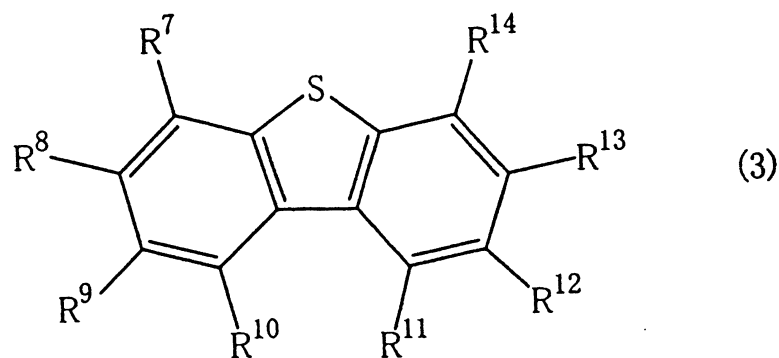


其中 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 如上所定義，或是該亞磺胺化合物係為化學式(7)之一亞磺胺化合物：



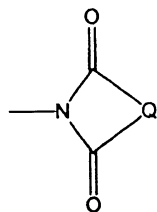
其中 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 如上所定義。

4.如申請專利範圍第 3 項所述之方法，其中該環硫化物係為化學式(3)之一硫化物：



其中 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及 R^{14} 是相同或不同，而其個別所表示的是一氫原子、
 一取代或未取代之碳氫基、
 一鹵素原子、一硝基、一氰基、
 一取代或未取代之矽烷基、

如下列化學式之一取代或未取代之醯亞胺基：



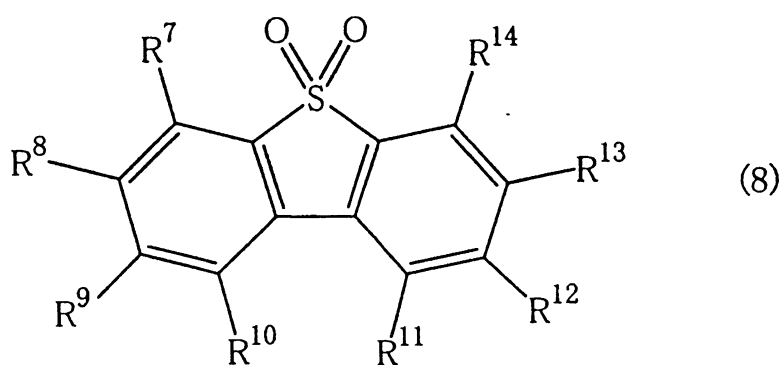
其中 Q 表示一取代或未取代之烯基或炔基，或是一官能基如化學式：X-Y-，

其中 X 表示一氫原子或是一取代或未取代之碳氫基，以及

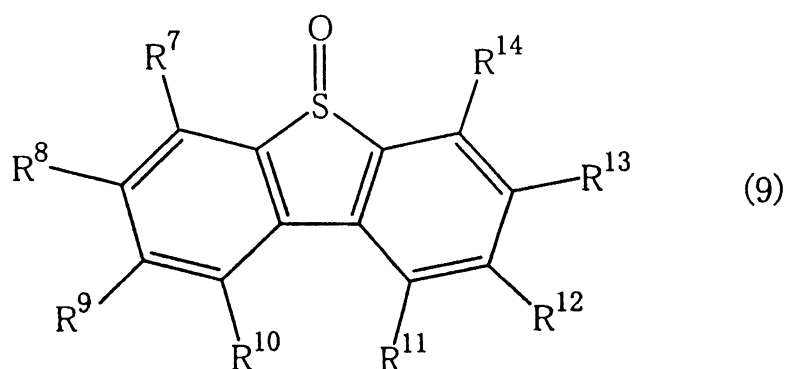
Y 表示 -O-、-CO-、-C(O)O-、-O(O)C-、-C(O)N(Z)-、-N(Z)C(O)-，其中 Z 表示一氫原子或是一取代或未取代之碳氫基，或是

在 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及 R^{14} 之中兩相鄰之族群間一同與苯環鍵結而形成一融合環，而

該磺胺化合物係為如化學式(8)之一磺胺化合物：



其中 R^7 至 R^{14} 如上所定義，或是該亞磺胺化合物係為如化學式(9)之一亞磺胺化合物：



其中 R^7 至 R^{14} 如上所定義。

5.如申請專利範圍第 1 項所述之製備磺胺或亞磺胺化合物的方法，其中該 IIIb 族元素係為硼。

6.如申請專利範圍第 1 項所述之製備磺胺或亞磺胺化合物的方法，其中該 IVb 族元素係為碳。

7.如申請專利範圍第 1 項所述之製備磺胺或亞磺胺化合物的方法，其中該 Vb 族元素係為氮或磷。

8.如申請專利範圍第 1 項所述之製備磺胺或亞磺胺化合物的方法，其中除了氧以外之該 VIb 族元素係為硫。

9.如申請專利範圍第 1 項所述之製備磺胺或亞磺胺化合物的方法，其中該過氧化氫係為一水溶液過氧化氫。

10.如申請專利範圍第 1 項所述之製備磺胺或亞磺胺化合物的方法，其中該反應係在一相轉移催化劑存在時進行。

11.一種製備磺胺化合物的方法，包括在一金屬氧化物催化劑存在之下將一硫化物與一過氧化氫反應，該金屬氧化物催化劑係藉由將該過氧化氫與至少一金屬或金屬化合物反應而取得，而該金屬或金屬化合物係選自

(a)鎢金屬，

(b)鉬金屬，

(c)一鎢化合物，包括
(i)鎢，以及
(ii)IIIb、IVb、Vb 或 VIb 族之一元素，除了氧以外，以及

(d)一鉬化合物，包括
(i)鉬，以及
(ii)IIIb、IVb、Vb 或 VIb 族之一元素，除了氧以外，

其中該過氧化氫之使用量係為每莫耳的該硫化物使用至少 1.5 莫耳的該過氧化氫。

12.一種製備亞磺胺化合物的方法，包括在一金屬氧化物催化劑存在之下將一硫化物與一過氧化氫反應，該金屬氧化物催化劑係藉由將該過氧化氫與至少一金屬或金屬化合物反應而取得，而該金屬或金屬化合物係選自

(a)鎢金屬，
(b)鉬金屬，
(c)一鎢化合物，包括
(i)鎢，以及
(ii)IIIb、IVb、Vb 或 VIb 族之一元素，除了氧以外，以及

(d)一鉬化合物，包括
(i)鉬，以及
(ii)IIIb、IVb、Vb 或 VIb 族之一元素，除了氧以外，

其中該過氧化氫之使用量係為每莫耳的該硫化物使用 0.8

莫耳至 1.5 莫耳的該過氧化氫。

13. 一種製備磺胺化合物的方法，包括在如申請專利範圍第 1 項所述之該金屬氧化物催化劑存在之下將一亞磺胺化合物與過氧化氫反應。

14. 一種如申請專利範圍第 1 項所述之金屬氧化物催化劑的使用方法，用以製備一磺胺或亞磺胺化合物，其係藉由將一硫化物與過氧化氫反應而製備出。

15. 一種金屬氧化物催化劑溶液的使用方法，用以製備一磺胺或亞磺胺化合物，該金屬氧化物催化劑溶液包括如申請專利範圍第 1 項所述之金屬氧化物催化劑水溶液以及一有機溶劑。