

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007 年 9 月 20 日 (20.09.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/105665 A2

(51) 国際特許分類: 分類無し

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/054759

(22) 国際出願日: 2007 年 3 月 6 日 (06.03.2007)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2006-062920 2006 年 3 月 8 日 (08.03.2006) JP
特願2007-041041 2007 年 2 月 21 日 (21.02.2007) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 広栄
化学工業株式会社 (KOEI CHEMICAL COMPANY,
LIMITED) [JP/JP]; 〒5360011 大阪府大阪市城東区放
出西二丁目 1 2 番 1 3 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

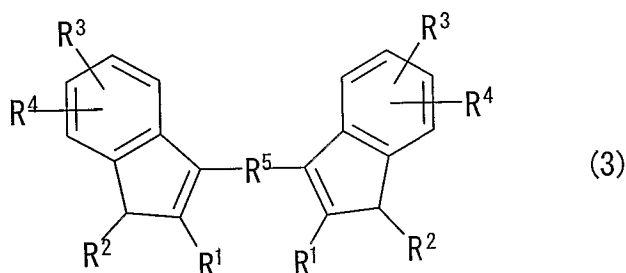
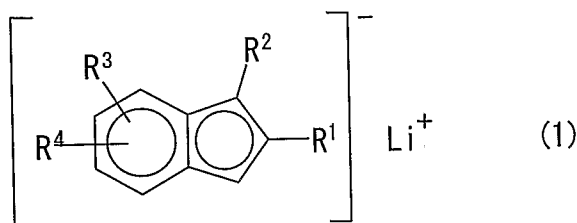
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田形 剛 (TAGATA,
Tuyoshi) [JP/JP]; 〒2990245 千葉県袖ヶ浦市蔵波台二
丁目 2 1 番 1 5 号 Chiba (JP).(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護
が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書なし; 報告書を受け取り次第公開さ
れる。2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING BISINDENYLALKANE COMPOUND

(54) 発明の名称: ビスインデニルアルカン類の製造法



(57) **Abstract:** A process for producing a bisindenyalkane compound represented by the formula (3): (3) (wherein R^1 to R^4 may be the same or different and each represents hydrogen, C_{1-4} alkyl, or aryl; and R^5 represents methylene or C_{2-4} alkylene), which comprises reacting an indene compound which has undergone lithiation (hereinafter, referred to as lithioindene compound) represented by the formula (1): (1) (wherein R^1 to R^4 are the same as defined above) with a disubstituted alkane represented by the formula (2): $X^1-R^5-X^2$ (2) (wherein R^5 is the same as defined above; and X^1 and X^2 may be the same or different and each represents a leaving group), characterized in that the reaction is conducted while feeding at least the lithioindene compound to the reaction system.

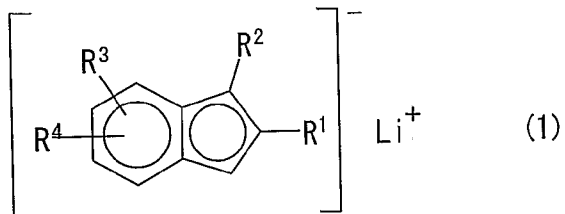
[続葉有]

WO 2007/105665 A2

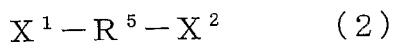


(57) 要約:

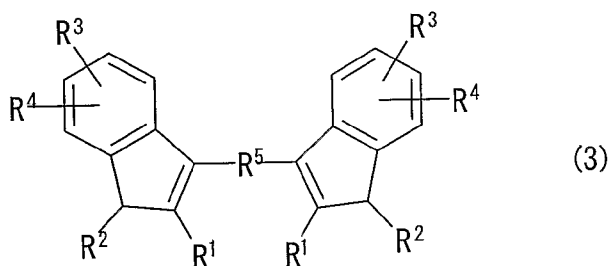
式 (1) :



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は同じであっても異なってもよく、水素原子、炭素数1～4のアルキル基又はアリール基を示す。) で表されるリチオ化されたインデン類 (以下、リチオインデン類という。) を式 (2) :



(式中、 R^5 はメチレン基、炭素数2～4のアルキレン基を示し、 X^1 及び X^2 は同じであっても異なってもよく、脱離基を示す。) で表される二置換アルカンと反応させて式 (3) :



(式中、 $R^1 \sim R^5$ は前記と同じ。) で表されるビスインデニルアルカン類を製造する際に、少なくともリチオインデン類を反応系に供給しながら反応させることを特徴とするビスインデニルアルカン類の製造法。

明細書

ビスインデニルアルカン類の製造法

5 技術分野

本発明は、ビスインデニルアルカン類の製造法に関する。

背景技術

10 1, 2-ビス (3-インデニル) エタンに代表されるビスインデニルアルカン類は、オレフィン重合用メタロセン触媒の原料として有用である。従来、かかるビスインデニルアルカン類の製造法としては、インデン類をアルキルリチウムと反応させて得られるリチオ化されたインデン類に二置換アルカンを加えながら、リチオ化されたインデン類を二置換アルカンと反応させて製造する方法が知られている (Organometallics, 10, 1501 (1991) 参照。)

15)。しかしながらこの従来法では、ビスインデニルアルカン類の収率は低いものである。例えば、溶媒中、 -78°C でインデンをブチルリチウムと反応させて得られるリチオ化されたインデンの溶液に、1, 2-ジブロモエタンを加えながら反応させて、収率54%と低い収率で1, 2-ビス (3-インデニル) エタンを得ている。

20

発明の開示

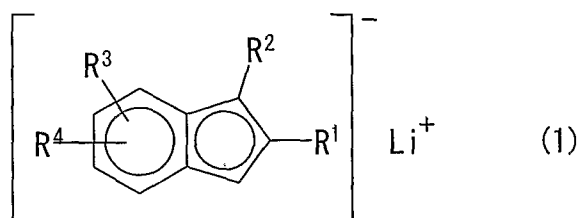
本発明は、従来法に比べて、高収率でビスインデニルアルカン類を製造できる方法を提供するものである。

25 本発明者がかかる課題を解決するために鋭意検討したところ、従来法である二置換アルカンをリチオ化されたインデン類に加えながら両者を反応させる方法では、この反応が十分に進行せずに、インデン類が多く副生することを知見として得た。そこで、さらに検討を進めた結果、驚くべきことに少なくともリチオ化されたインデン類を反応系に供給しながら反応させると、従来法よりも効果的にリチオ化されたインデン類を二置換アルカンと反応させることができ、

より高い収率でビスインデニルアルカン類を製造できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明は、以下の〔1〕～〔6〕を提供するものである。

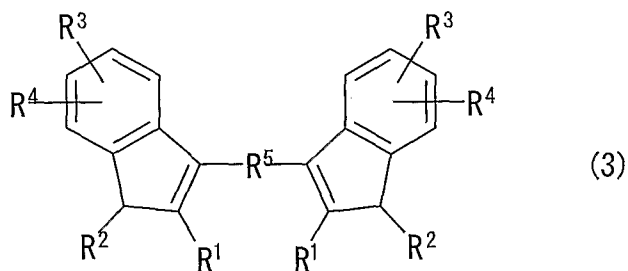
5 〔1〕 式（1）：



（式中、 $R^1 \sim R^4$ は同じであっても異なってもよく、水素原子、炭素数1～4のアルキル基又はアリアル基を示す。）で表されるリチオ化されたインデン類（以下、リチオインデン類という。）を式（2）：

10 $X^1 - R^5 - X^2$ (2)

（式中、 R^5 はメチレン基、炭素数2～4のアルキレン基を示し、 X^1 及び X^2 は同じであっても異なってもよく、脱離基を示す。）で表される二置換アルカンと反応させて式（3）：



15 （式中、 $R^1 \sim R^5$ は前記と同じ。）で表されるビスインデニルアルカン類を製造する際に、少なくともリチオインデン類を反応系に供給しながら反応させることを特徴とするビスインデニルアルカン類の製造法。

〔2〕 リチオインデン類を式（2）で表される二置換アルカンに供給しながら反応させることを特徴とする請求項1記載の製造法。

20 〔3〕 リチオインデン類及び式（2）で表される二置換アルカンを連続的に反応器に供給しながら反応を行い、供給速度に応じて反応液を適宜抜き出すこと

を特徴とする請求項 1 記載の製造法。

[4] 反応終了後、反応液を熟成することを特徴とする請求項 1 記載の製造法。

5 [5] 反応終了後、反応液を熟成することを特徴とする請求項 2 記載の製造法。

[6] 反応終了後、反応液を熟成することを特徴とする請求項 3 記載の製造法。

以下、本発明を詳細に説明する。

10 式(1)及び式(3)中、 $R^1 \sim R^4$ で示される炭素数 1～4 のアルキル基としては、直鎖又は分枝鎖状の炭素数 1～4 のアルキル基が挙げられ、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基又はtert-ブチル基である。アリール基としては、上述の炭素数 1～4 のアルキル基で置換されていてもよいアリール基が挙げられ、具体的には例えば、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、2, 3-キシリル基、2, 4-キシリル基、2, 5-キシリル基、2, 6-キシリル基、3, 4-キシリル基、3, 5-キシリル基等が挙げられる。

式(2)及び式(3)中、 R^5 で示される炭素数 2～4 のアルキレン基としては、直鎖又は分枝鎖状の炭素数 2～4 のアルキレン鎖が挙げられ、具体的には、例えばエチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、1-メチルトリメチレン基、2-メチルトリメチレン基等が挙げられる。中でも好ましくはエチレン基である。

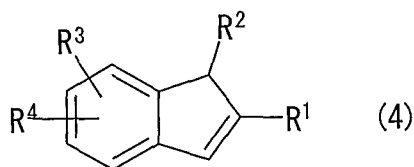
式(2)中、脱離基としてはクロロ基、ブロモ基、ヨード基等のハロゲノ基、メシレート基、トシレート基及びトリフレート基が挙げられ、好ましくはハロゲノ基である。

リチオインデン類の具体例としては、例えばインデニルリチウム、1-メチルインデニルリチウム、2-メチルインデニルリチウム、4-メチルインデニルリチウム、5-メチルインデニルリチウム、6-メチルインデニルリチウム、

- 7-メチルインデニルリチウム、1-エチルインデニルリチウム、2-エチル
 インデニルリチウム、4-エチルインデニルリチウム、5-エチルインデニル
 リチウム、6-エチルインデニルリチウム、7-エチルインデニルリチウム、
 1-プロピルインデニルリチウム、2-プロピルインデニルリチウム、4-プ
 5 ロピルインデニルリチウム、5-プロピルインデニルリチウム、6-プロピル
 インデニルリチウム、7-プロピルインデニルリチウム、1-ブチルインデニ
 ルリチウム、2-ブチルインデニルリチウム、4-ブチルインデニルリチウム、
 5-ブチルインデニルリチウム、6-ブチルインデニルリチウム、7-ブチル
 インデニルリチウム、1-イソプロピルインデニルリチウム、2-イソプロピ
 10 ルインデニルリチウム、4-イソプロピルインデニルリチウム、5-イソプロ
 ピルインデニルリチウム、6-イソプロピルインデニルリチウム、7-イソプ
 ロピルインデニルリチウム、1-イソブチルインデニルリチウム、2-イソブ
 チルインデニルリチウム、4-イソブチルインデニルリチウム、5-イソブチ
 ルインデニルリチウム、6-イソブチルインデニルリチウム、7-イソブチル
 15 インデニルリチウム、1-sec-ブチルインデニルリチウム、2-sec-
 ブチルインデニルリチウム、4-sec-ブチルインデニルリチウム、5-s
 ec-ブチルインデニルリチウム、6-sec-ブチルインデニルリチウム、
 7-sec-ブチルインデニルリチウム、1-tert-ブチルインデニルリ
 チウム、2-tert-ブチルインデニルリチウム、4-tert-ブチルイ
 20 ンデニルリチウム、5-tert-ブチルインデニルリチウム、6-tert-
 ブチルインデニルリチウム、7-tert-ブチルインデニルリチウム、1-
 フェニルインデニルリチウム、2-フェニルインデニルリチウム、4-フェ
 ニルインデニルリチウム、5-フェニルインデニルリチウム、6-フェニルイ
 ンデニルリチウム、7-フェニルインデニルリチウム等が挙げられる。

25

リチオインデン類は、公知の方法に従って、式(4)：



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は前記と同じ。) で表されるインデン類を式 (5) :



(式中、 R^6 は炭素数1～6のアルキル基を示す。) で表されるアルキルリチウムと反応させれば、製造できる。反応終了後に得られるリチオインデン類を含む反応液は、そのまま原料として用いることができる。

二置換アルカン (2) の具体例としては、例えばジクロロメタン、ジブロモメタン、ジヨードメタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 2-ジブロモエタン、
 10 1, 2-ジヨードエタン、1-クロロ-2-ブロモエタン、1-クロロ-2-ヨードエタン、1-ブロモ-2-ヨードエタン、1, 2-ジ (メタンスルホキシ) エタン、1, 2-ジ (p-トルエンスルホキシ) エタン、1, 2-ジ (トリフルオロメタンスルホキシ) エタン、1, 3-ジクロロプロパン、1, 3-ジブロモプロパン、1, 3-ジヨードプロパン、1, 3-ジ (メタンスルホキシ) プロパン、
 15 1, 3-ジ (p-トルエンスルホキシ) プロパン、1, 3-ジ (トリフルオロメタンスルホキシ) プロパン、1, 3-ジクロロ-2-メチルプロパン、1, 3-ジブロモ-2-メチルプロパン、1, 3-ジヨード-2-メチルプロパン、1, 3-ジ (メタンスルホキシ) -2-メチルプロパン、1, 3-ジ (p-トルエンスルホキシ) -2-メチルプロパン、1, 3-ジ (トリ
 20 フルオロメタンスルホキシ) -2-メチルプロパン、1, 4-ジクロロブタン、1, 4-ジブロモブタン、1, 4-ジヨードブタン、1, 4-ジ (メタンスルホキシ) ブタン、1, 4-ジ (p-トルエンスルホキシ) ブタン、1, 4-ジ (トリフルオロメタンスルホキシ) ブタン、1, 3-ジクロロブタン、1, 3-ジブロモブタン、1, 3-ジヨードブタン、1, 3-ジ (メタンスルホキシ) ブタン、
 25 1, 3-ジ (p-トルエンスルホキシ) ブタン、1, 3-ジ (トリフルオロメタンスルホキシ) ブタン等が挙げられる。

ビスインデニルアルカン類 (3) の具体例としては、例えばビス (3-イン
 デニル) メタン、ビス [3- (1-メチル) インデニル] メタン、ビス [3-
 (2-メチル) インデニル] メタン、ビス [3- (4-メチル) インデニル]
 5 メタン、ビス [3- (5-メチル) インデニル] メタン、ビス [3- (6-メ
 チル) インデニル] メタン、ビス [3- (7-メチル) インデニル] メタン、
 ビス [3- (1-エチル) インデニル] メタン、ビス [3- (2-エチル) イン
 デニル] メタン、ビス [3- (4-エチル) インデニル] メタン、ビス [3-
 (5-エチル) インデニル] メタン、ビス [3- (6-エチル) インデニ
 10 ル] メタン、ビス [3- (7-エチル) インデニル] メタン、ビス [3- (1-
 プロピル) インデニル] メタン、ビス [3- (2-プロピル) インデニル]
 メタン、ビス [3- (4-プロピル) インデニル] メタン、ビス [3- (5-
 プロピル) インデニル] メタン、ビス [3- (6-プロピル) インデニル] メ
 タン、ビス [3- (7-プロピル) インデニル] メタン、ビス [3- (1-ブ
 15 チル) インデニル] メタン、ビス [3- (2-ブチル) インデニル] メタン、
 ビス [3- (4-ブチル) インデニル] メタン、ビス [3- (5-ブチル) イン
 デニル] メタン、ビス [3- (6-ブチル) インデニル] メタン、ビス [3-
 (7-ブチル) インデニル] メタン、ビス [3- (1-イソプロピル) イン
 デニル] メタン、ビス [3- (2-イソプロピル) インデニル] メタン、ビス
 20 [3- (4-イソプロピル) インデニル] メタン、ビス [3- (5-イソプロ
 ピル) インデニル] メタン、ビス [3- (6-イソプロピル) インデニル] メ
 タン、ビス [3- (7-イソプロピル) インデニル] メタン、ビス [3- (1-
 イソブチル) インデニル] メタン、ビス [3- (2-イソブチル) インデニ
 ル] メタン、ビス [3- (4-イソブチル) インデニル] メタン、ビス [3-
 25 (5-イソブチル) インデニル] メタン、ビス [3- (6-イソブチル) イン
 デニル] メタン、ビス [3- (7-イソブチル) インデニル] メタン、ビス
 [3- (1-sec-ブチル) インデニル] メタン、ビス [3- (2-sec-
 ブチル) インデニル] メタン、ビス [3- (4-sec-ブチル) インデニ
 ル] メタン、ビス [3- (5-sec-ブチル) インデニル] メタン、ビス

[3-(6-sec-ブチル)インデニル]メタン、ビス[3-(7-sec-ブチル)インデニル]メタン、ビス[3-(1-tert-ブチル)インデニル]メタン、ビス[3-(2-tert-ブチル)インデニル]メタン、ビス[3-(4-tert-ブチル)インデニル]メタン、ビス[3-(5-tert-ブチル)インデニル]メタン、ビス[3-(6-tert-ブチル)インデニル]メタン、ビス[3-(7-tert-ブチル)インデニル]メタン、ビス[3-(1-フェニル)インデニル]メタン、ビス[3-(2-フェニル)インデニル]メタン、ビス[3-(4-フェニル)インデニル]メタン、ビス[3-(5-フェニル)インデニル]メタン、ビス[3-(6-フェニル)インデニル]メタン、ビス[3-(7-フェニル)インデニル]メタン、1, 2-ビス(3-インデニル)エタン、1, 2-ビス[3-(1-メチル)インデニル]エタン、1, 2-ビス[3-(2-メチル)インデニル]エタン、1, 2-ビス[3-(4-メチル)インデニル]エタン、1, 2-ビス[3-(5-メチル)インデニル]エタン、1, 2-ビス[3-(6-メチル)インデニル]エタン、1, 2-ビス[3-(7-メチル)インデニル]エタン、1, 2-ビス[3-(1-エチル)インデニル]エタン、1, 2-ビス[3-(2-エチル)インデニル]エタン、1, 2-ビス[3-(4-エチル)インデニル]エタン、1, 2-ビス[3-(5-エチル)インデニル]エタン、1, 2-ビス[3-(6-エチル)インデニル]エタン、1, 2-ビス[3-(7-エチル)インデニル]エタン、1, 2-ビス[3-(1-プロピル)インデニル]エタン、1, 2-ビス[3-(2-プロピル)インデニル]エタン、1, 2-ビス[3-(4-プロピル)インデニル]エタン、1, 2-ビス[3-(5-プロピル)インデニル]エタン、1, 2-ビス[3-(6-プロピル)インデニル]エタン、1, 2-ビス[3-(7-プロピル)インデニル]エタン、1, 2-ビス[3-(1-ブチル)インデニル]エタン、1, 2-ビス[3-(2-ブチル)インデニル]エタン、1, 2-ビス[3-(4-ブチル)インデニル]エタン、1, 2-ビス[3-(5-ブチル)インデニル]エタン、1, 2-ビス[3-(6-ブチル)インデニル]エタン、1, 2-ビス[3-(7-ブチル)インデニル]エタン、1, 2-ビス[3-(1-イソブ

ロピル) インデニル] エタン、1, 2-ビス [3- (2-イソプロピル) イン
デニル] エタン、1, 2-ビス [3- (4-イソプロピル) インデニル] エタ
ン、1, 2-ビス [3- (5-イソプロピル) インデニル] エタン、1, 2-
ビス [3- (6-イソプロピル) インデニル] エタン、1, 2-ビス [3-
5 (7-イソプロピル) インデニル] エタン、1, 2-ビス [3- (1-イソブ
チル) インデニル] エタン、1, 2-ビス [3- (2-イソブチル) インデ
ニル] エタン、1, 2-ビス [3- (4-イソブチル) インデニル] エタン、1,
2-ビス [3- (5-イソブチル) インデニル] エタン、1, 2-ビス [3-
(6-イソブチル) インデニル] エタン、1, 2-ビス [3- (7-イソブチ
10 ル) インデニル] エタン、1, 2-ビス [3- (1-sec-ブチル) インデ
ニル] エタン、1, 2-ビス [3- (2-sec-ブチル) インデニル] エタ
ン、1, 2-ビス [3- (4-sec-ブチル) インデニル] エタン、1, 2-
ビス [3- (5-sec-ブチル) インデニル] エタン、1, 2-ビス [3-
(6-sec-ブチル) インデニル] エタン、1, 2-ビス [3- (7-s
15 ec-ブチル) インデニル] エタン、1, 2-ビス [3- (1-tert-ブ
チル) インデニル] エタン、1, 2-ビス [3- (2-tert-ブチル) イン
デニル] エタン、1, 2-ビス [3- (4-tert-ブチル) インデニ
ル] エタン、1, 2-ビス [3- (5-tert-ブチル) インデニル] エタ
ン、1, 2-ビス [3- (6-tert-ブチル) インデニル] エタン、1,
20 2-ビス [3- (7-tert-ブチル) インデニル] エタン、1, 2-ビス
[3- (1-フェニル) インデニル] エタン、1, 2-ビス [3- (2-フェ
ニル) インデニル] エタン、1, 2-ビス [3- (4-フェニル) インデ
ニル] エタン、1, 2-ビス [3- (5-フェニル) インデニル] エタン、1,
2-ビス [3- (6-フェニル) インデニル] エタン、1, 2-ビス [3-
25 (7-フェニル) インデニル] エタン、1, 3-ビス (3-インデニル) プロ
パン、1, 3-ビス [3- (1-メチル) インデニル] プロパン、1, 3-ビ
ス [3- (2-メチル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3- (4-メ
チル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3- (5-メチル) インデ
ニル] プロパン、1, 3-ビス [3- (6-メチル) インデニル] プロパン、1,

3-ビス [3-(7-メチル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3-(1-エチル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3-(2-エチル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3-(4-エチル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3-(5-エチル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス
5 [3-(6-エチル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3-(7-エチル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3-(1-プロピル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3-(2-プロピル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3-(4-プロピル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3-(5-プロピル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3-(6-プロ
10 ピル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3-(7-プロピル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3-(1-ブチル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3-(2-ブチル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3-(4-ブチル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3-(5-ブチル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3-(6-ブチル) インデニル] プロ
15 パン、1, 3-ビス [3-(7-ブチル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3-(1-イソプロピル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3-(2-イソプロピル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3-(4-イソプロピル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3-(5-イソプロピル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3-(6-イソプロピル) インデ
20 ニル] プロパン、1, 3-ビス [3-(7-イソプロピル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3-(1-イソブチル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3-(2-イソブチル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3-(4-イソブチル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3-(5-イソブチル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3-(6-イソブチル) インデ
25 ニル] プロパン、1, 3-ビス [3-(7-イソブチル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3-(1-sec-ブチル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3-(2-sec-ブチル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3-(4-sec-ブチル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3-(5-sec-ブチル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3-(6-s

- e c-ブチル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3- (7-sec-ブチル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3- (1-tert-ブチル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3- (2-tert-ブチル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3- (4-tert-ブチル) インデニル]
- 5 プロパン、1, 3-ビス [3- (5-tert-ブチル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3- (6-tert-ブチル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3- (7-tert-ブチル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3- (1-フェニル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3- (2-フェニル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3- (4-フェニル) イン
- 10 デニル] プロパン、1, 3-ビス [3- (5-フェニル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3- (6-フェニル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス [3- (7-フェニル) インデニル] プロパン、1, 3-ビス (3-インデニル) -2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (1-メチル) インデニル] -2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (2-メチル) インデニル]
- 15 -2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (4-メチル) インデニル] -2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (5-メチル) インデニル] -2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (6-メチル) インデニル] -2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (7-メチル) インデニル] -2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (1-エチル) インデニル] -2-メチルプロパン、
- 20 1, 3-ビス [3- (2-エチル) インデニル] -2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (4-エチル) インデニル] -2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (5-エチル) インデニル] -2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (6-エチル) インデニル] -2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (7-エチル) インデニル] -2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3-
- 25 (1-プロピル) インデニル] -2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (2-プロピル) インデニル] -2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (4-プロピル) インデニル] -2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (5-プロピル) インデニル] -2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (6-プロピル) インデニル] -2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3-

- (7-プロピル) インデニル] - 2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (1-ブチル) インデニル] - 2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (2-ブチル) インデニル] - 2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (4-ブチル) インデニル] - 2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (5-ブチル) インデニル] - 2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (6-ブチル) インデニル] - 2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (7-ブチル) インデニル] - 2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (1-イソプロピル) インデニル] - 2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (2-イソプロピル) インデニル] - 2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (4-イソプロピル) インデニル] - 2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (5-イソプロピル) インデニル] - 2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (6-イソプロピル) インデニル] - 2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (7-イソプロピル) インデニル] - 2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (1-イソブチル) インデニル] - 2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (2-イソブチル) インデニル] - 2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (4-イソブチル) インデニル] - 2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (5-イソブチル) インデニル] - 2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (6-イソブチル) インデニル] - 2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (7-イソブチル) インデニル] - 2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (1-sec-ブチル) インデニル] - 2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (2-sec-ブチル) インデニル] - 2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (4-sec-ブチル) インデニル] - 2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (5-sec-ブチル) インデニル] - 2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (6-sec-ブチル) インデニル] - 2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (7-sec-ブチル) インデニル] - 2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (1-tert-ブチル) インデニル] - 2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (2-tert-ブチル) インデニル] - 2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (4-tert-ブチル) インデニル] - 2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (5-tert-ブチル) インデニル]

- ル] - 2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (6-tert-ブチル) インデニル] - 2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (7-tert-ブチル) インデニル] - 2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (1-フェニル) インデニル] - 2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (2-フェニル) インデニル] - 2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (4-フェニル) インデニル] - 2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (5-フェニル) インデニル] - 2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (6-フェニル) インデニル] - 2-メチルプロパン、1, 3-ビス [3- (7-フェニル) インデニル] - 2-メチルプロパン、1, 4-ビス (3-インデニル) ブタン、1, 3-ビス (3-インデニル) ブタン等が挙げられる。

少なくともリチオインデン類を反応系に供給しながら反応させる方法としては次のようなものが挙げられ、

- 1) 使用する二置換アルカン (2) の全量に、リチオインデン類を連続的又は間欠的に供給しながら、必要に応じて溶媒中で、反応を行う方法、
- 2) 使用する二置換アルカンの一部の量に、リチオインデン類及び残量の二置換アルカン (2) を連続的又は間欠的に供給しながら、必要に応じて溶媒中で、反応を行う方法、
- 3) リチオインデン類及び二置換アルカン (2) を連続的又は間欠的に溶媒に供給しながら反応を行う方法、
- 4) リチオインデン類及び二置換アルカン (2) を連続的に反応器に供給しながら反応を行い、供給速度に応じて反応液を適宜抜き出すことにより、連続式に行う方法、

これらの中でも、1) および4) の方法が好ましい。

リチオインデン類及び二置換アルカン (2) の両者を供給する場合、その供給は、通常、両者の供給開始時及び供給終了時を同じとし、それぞれの供給速度を一定として連続的に行われるが、必要に応じて、両者の供給開始時及び／又は供給終了時をずらしてもよいし、両者或いはいずれかの供給速度を変化さ

せてもよい。また、リチオインデン類及び二置換アルカン（２）は溶媒に溶解させて供給するのが好ましい。

リチオインデン類の使用量は二置換アルカン（２）１モルに対して、通常２．０モル以上、好ましくは２．１～５．０モル、特に好ましくは２．１～３．０モルである。

反応及び原料の溶解に用いることができる溶媒としては、例えばジエチルエーテル、ジブチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、１，４-ジオキサン等のエーテル系溶媒、ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族又は脂環式炭化水素系溶媒等が挙げられ、好ましくはエーテル系溶媒であり、特に好ましくはテトラヒドロフランである。これらは単独で使用してもよいし、２種以上を混合して使用してもよい。溶媒を反応溶媒として使用するときの量は、二置換アルカン（２）１重量部に対して、通常１００重量部以下、好ましくは５０重量部以下、特に好ましくは１５重量部以下である。

リチオインデン類及び二置換アルカン（２）を溶媒に溶解させて供給する場合、溶媒、温度、比重によって変わるが通常０．０１～２０mmol/mlである。

反応温度は、通常－７８℃～５０℃、好ましくは－２０℃～３０℃である。

１）から３）の方法における反応時間即ち原料の供給時間については、使用する原料、その量、反応温度などによって変わるが、通常１～４８時間、好ましくは２～３０時間である。４）の方法における反応時間即ち滞留時間は、使用する原料、その量、反応温度などによって変わるが、通常０．０１分～４８時間、好ましくは０．１分～２４時間である。

反応装置は槽型、塔型等一般に用いられるものが使用され、特に限定されない。通常、例えば、塔型流通反応装置や槽型流通反応装置、また槽型回分式反応装置等が使用できる。

本発明の製造法により製造されるインデニルアルカン類（３）には、互変異性体が存在する場合もあり、上記化合物は互変異性体を包含するものである。

反応終了後に得られる反応液に互変異性体が含まれているときには、互変異性体を熱力学的に安定なビスインデニルアルカン類（3）に転化するために熟成を行うのが好ましい。熟成は塩基の存在件下で行われ、リチオインデン類を理論量よりも過剰に使用したときには反応液をそのまま所定の温度、所定の時間
5 攪拌すればよく、また理論量以下のリチオインデン類を使用したときには、反応液にブチルリチウム等の塩基を添加して所定の温度、所定の時間攪拌すればよい。熟成温度は通常 -20°C ～ 50°C 、好ましくは 0°C ～ 50°C である。熟成時間は、温度等によって変わるが、通常1～10時間、好ましくは3～8時間
10 である。熟成後、所望の単離精製手段、例えば抽出、濃縮、蒸留、再結晶、カラムクロマトグラフィー等を行えば、ビスインデニルアルカン類（3）を単離することができる。

実施例

以下、実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明が実施例により限定されるものでないことは言うまでもない。

5 実施例 1

インデン 100 g (860 mmol) をテトラヒドロフラン 889 g に溶解させ、0℃に冷却した。ブチルリチウムのヘキサン溶液 540 ml (濃度 1.6 mmol/L、ブチルリチウム 864 mmol 含有) を 1 時間かけて滴下し、0℃で 1 時間反応後、リチオインデンを含む反応液を得た。得られたリチオインデンを含む反応液を、0℃に冷却した 1, 2-ジブロモエタン 74 g (394 mmol) のテトラヒドロフラン 178 g 溶液に 5 時間かけて滴下しながら反応させ、反応終了後、0℃で 1 時間、20℃で 4 時間攪拌して熟成させた。熟成後に得られた反応液をガスクロマトグラフィー分析した結果、1, 2-ビス(3-インデニル)エタン及びインデンが、それぞれ収率 85% 及び収率 8.3% で生成していた。該反応液に 500 ml の飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて分液し、得られた有機層を減圧下で濃縮後、かかる濃縮残渣をヘキサンで再結晶して 1, 2-ビス(3-インデニル)エタン 81 g (収率 79.5%) を得た。

20 比較例 1

実施例 1 と同様にして得たリチオインデンを含む反応液に、1, 2-ジブロモエタン 74 g (394 mmol) を 0℃で 5 時間かけて滴下しながら反応させ、その後 0℃で 1 時間、20℃で 4 時間攪拌して熟成させた。得られた反応液をガスクロマトグラフィー分析した結果、1, 2-ビス(3-インデニル)エタン及びインデンが、それぞれ収率 54% 及び収率 27% で生成していた。

実施例 2

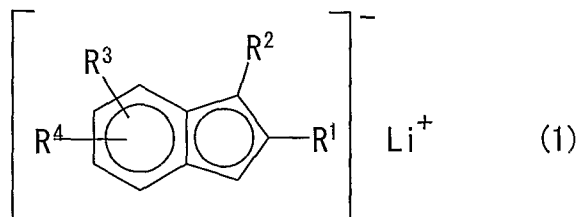
インデン 9.5 g (81 mmol) をテトラヒドロフラン 47.1 g に溶解させ、0℃に冷却した。ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液 34 ml (濃度

2. 4 mmol/L、ブチルリチウム 81 mmol 含有) を 1 時間かけて滴下後、さらに 1 時間攪拌してリチオインデンのテトラヒドロフラン溶液 (濃度 0.84 mmol/ml) を得た。

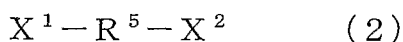
5 こうして得られたリチオインデンのテトラヒドロフラン溶液 (濃度 0.84 mmol/ml) を流速 7.1 ml/分/cm² で、1, 2-ジブロモエタンの
テトラヒドロフラン溶液 (濃度 3.3 mmol/ml) を流速 0.83 ml/
分/cm² で、それぞれ同時に定常マイクロ反応器 (株式会社テクノアプリケーションズ社製 コメット X-01、反応器断面積 0.126 cm²) に 20℃ で 1
10 時間流通させた。流通後の反応液を、0℃ で 1 時間、20℃ で 4 時間攪拌して
熟成させた。熟成後に得られた反応液をガスクロマトグラフィー分析した結果、1, 2-ビス (3-インデニル) エタン及びインデンが、それぞれ収率 76% 及び収率 15% で生成していた。

請求の範囲

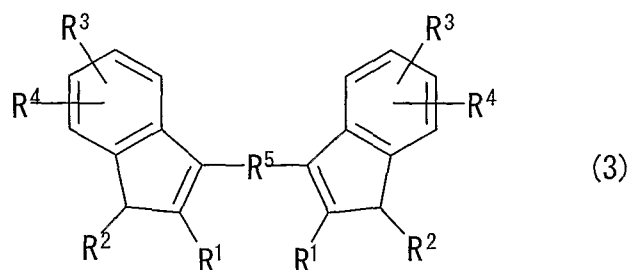
1. 式 (1) :



5 (式中、 $R^1 \sim R^4$ は同じであっても異なってもよく、水素原子、炭素数1～4のアルキル基又はアリール基を示す。) で表されるリチオ化されたインデン類 (以下、リチオインデン類という。) を式 (2) :



10 (式中、 R^5 はメチレン基、炭素数2～4のアルキレン基を示し、 X^1 及び X^2 は同じであっても異なってもよく、脱離基を示す。) で表される二置換アルカンと反応させて式 (3) :



15 (式中、 $R^1 \sim R^5$ は前記と同じ。) で表されるビスインデニルアルカン類を製造する際に、少なくともリチオインデン類を反応系に供給しながら反応させることを特徴とするビスインデニルアルカン類の製造法。

2. リチオインデン類を式 (2) で表される二置換アルカンに供給しながら反応させることを特徴とする請求項1記載の製造法。

20 3. リチオインデン類及び式 (2) で表される二置換アルカンを連続的に反応器に供給しながら反応を行い、供給速度に応じて反応液を適宜抜き出す

ことを特徴とする請求項 1 記載の製造法。

- 5 4. 反応終了後、反応液を熟成することを特徴とする請求項 1 記載の製造法。
5. 反応終了後、反応液を熟成することを特徴とする請求項 2 記載の製造法。
- 10 6. 反応終了後、反応液を熟成することを特徴とする請求項 3 記載の製造法。