

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4812913号  
(P4812913)

(45) 発行日 平成23年11月9日 (2011. 11. 9)

(24) 登録日 平成23年9月2日 (2011. 9. 2)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 45/68 (2006. 01)

C O 7 C 45/68

C O 7 C 49/67 (2006. 01)

C O 7 C 49/67

C O 7 C 49/697 (2006. 01)

C O 7 C 49/697

C O 7 C 49/755 (2006. 01)

C O 7 C 49/755

C O 7 C 221/00 (2006. 01)

C O 7 C 221/00

請求項の数 3 (全 93 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-539175  
 (86) (22) 出願日 平成10年3月5日 (1998. 3. 5)  
 (65) 公表番号 特表2001-519779 (P2001-519779A)  
 (43) 公表日 平成13年10月23日 (2001. 10. 23)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP1998/001232  
 (87) 国際公開番号 W01998/040331  
 (87) 国際公開日 平成10年9月17日 (1998. 9. 17)  
 審査請求日 平成17年2月18日 (2005. 2. 18)  
 審判番号 不服2008-2245 (P2008-2245/J1)  
 審判請求日 平成20年1月31日 (2008. 1. 31)  
 (31) 優先権主張番号 19709402. 3  
 (32) 優先日 平成9年3月7日 (1997. 3. 7)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)  
 (31) 優先権主張番号 19713546. 3  
 (32) 優先日 平成9年4月2日 (1997. 4. 2)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 598168782  
 バーゼル、ポリプロピレン、ゲゼルシャフ  
 ト、ミット、ベシュレンクテル、ハフツン  
 グ  
 B a s e l l P o l y p r o p y l e n  
 G m b H  
 ドイツ、5 5 1 1 6、マインツ、ラインシ  
 ュトラーセ、4ゲー  
 R h e i n s t r . 4 G , D - 5 5 1  
 1 6 M a i n z , G e r m a n y  
 (74) 代理人 100100354  
 弁理士 江藤 聡明

最終頁に続く

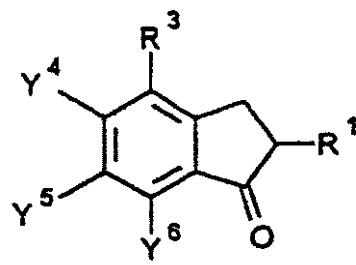
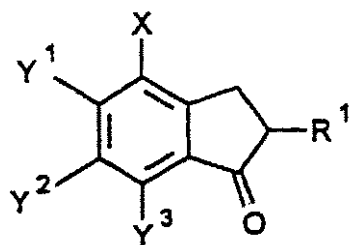
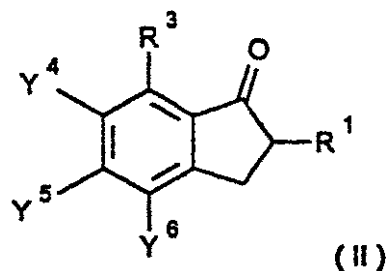
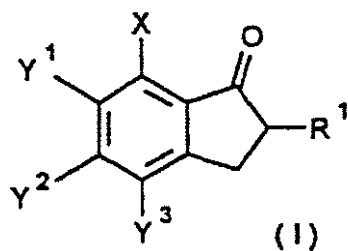
(54) 【発明の名称】 置換インダノンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下式 I のインダノンから、下式 I I のインダノン、または下式 I a のインダノンから下式  
 I I a のインダノン、

## 【化 1】



ただし、これら式中において、

$R^1$ が、単一もしくは複数の同じもしくは異なるハロゲン、 $-OH$ 、 $-OR^2$ 、 $-SR^2$ 、 $-NR^2_2$ 、 $-PR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を置換基として持っていてよい直鎖、分岐または環式の $C_1 - C_{20}$ アルキル基、単一もしくは複数の同じもしくは異なるハロゲン、 $-OH$ 、 $-OR^2$ 、 $-SR^2$ 、 $-NR^2_2$ 、 $-PR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を置換基として持っていてよい $C_6 - C_{22}$ アリール基、アルキル部分が単一もしくは複数の同じもしくは異なるハロゲン、 $-OH$ 、 $-OR^2$ 、 $-SR^2$ 、 $-NR^2_2$ 、 $-PR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を置換基として持っていてよく、アリール部分が単一もしくは複数の同じもしくは異なるハロゲン、 $-OH$ 、 $-OR^2$ 、 $-SR^2$ 、 $-NR^2_2$ 、 $-PR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を置換基として持っていてよい $C_7 - C_{20}$ アルキルアリール基または $C_7 - C_{20}$ アリールアルキル基、単一もしくは複数の同じもしくは異なるハロゲン、 $-OH$ 、 $-OR^2$ 、 $-SR^2$ 、 $-NR^2_2$ 、 $-PR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を置換基として持っていてよい $C_2 - C_{10}$ アルケニル基、単一もしくは複数の同じもしくは異なるハロゲン、 $-OH$ 、 $-OR^2$ 、 $-SR^2$ 、 $-NR^2_2$ 、 $-PR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を置換基として持っていてよい $C_2 - C_{20}$ アルキニル基、アルケニル部分が単一もしくは複数の同じもしくは異なるハロゲン、 $-OH$ 、 $-OR^2$ 、 $-SR^2$ 、 $-NR^2_2$ 、 $-PR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を置換基として持っていてよく、アリール部分が単一もしくは複数の同じもしくは異なるハロゲン、 $-OH$ 、 $-OR^2$ 、 $-SR^2$ 、 $-NR^2_2$ 、 $-PR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を置換基として持っていてよい $C_8 - C_{12}$ アリールアルケニル基を意味するか、あるいは

$R^1$ は $-OR^2$ 、 $-SR^2$ 、 $-NR^2_2$ 、 $-PR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を意味し、あるいは

$R^1$ はさらに炭素原子を介して結合されており、かつ置換基として、 $C_1 - C_{20}$ 基もしくはヘテロ原子を有してもよい $C_1 - C_{20}$ ヘテロ環式基を意味し、

$R^2$ は同じでも異なってもよく、それぞれ $C_1 - C_{10}$ アルキル基、 $C_6 - C_{14}$ アリール基（これらは単一もしくは複数の同じもしくは異なるハロゲン、 $-OH$ 、 $-OR^2$ 、 $-SR^2$ 、 $-NR^2_2$ 、 $-PR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ 置換基を持っていてよい）を意味するか、あるいは2個の $R^2$ が合体して環基を形成し、

また、上記式中のXが、脱離基、すなわちジアゾニウム基、ハロゲン原子、 $C_1 - C_{40}$ アルキルスルホナート、 $C_1 - C_{40}$ ハロアルキルスルホナート、 $C_6 - C_{40}$ アリールスルホナ

10

20

30

40

50

ート、 $C_6 - C_{40}$ ハロアリールスルホナート、 $C_7 - C_{40}$ アリールアルキルスルホナート、 $C_7 - C_{40}$ ハロアリールアルキルスルホナート、 $C_1 - C_{40}$ アルキルカルボキシラート、 $C_1 - C_{40}$ ハロアルキルカルボキシラート、 $C_6 - C_{40}$ アリールカルボキシラート、 $C_6 - C_{40}$ ハロアリールカルボキシラート、 $C_7 - C_{40}$ アリールアルキルカルボキシラート、 $C_7 - C_{40}$ ハロアリールアルキルカルボキシラート、ホルマート、 $C_1 - C_{40}$ アルキルカルボナート、 $C_1 - C_{40}$ ハロアルキルカルボナート、 $C_6 - C_{40}$ アリールカルボナート、 $C_6 - C_{40}$ ハロアリールカルボナート、 $C_7 - C_{40}$ アリールアルキルカルボナート、 $C_7 - C_{40}$ ハロアリールアルキルカルボナート、 $C_1 - C_{40}$ アルキルホスホナート、 $C_1 - C_{40}$ ハロアルキルホスホナート、 $C_6 - C_{40}$ アリールホスホナート、 $C_6 - C_{40}$ ハロアリールホスホナート、 $C_7 - C_{40}$ アリールアルキルホスホナート、 $C_7 - C_{40}$ ハロアリールアルキルホスホナートを意味し、

10

上記式中の $R^3$ が単一もしくは複数の同じもしくは異なるハロゲン、 $-OH$ 、 $-OR^2$ 、 $-SR^2$ 、 $-NR^2_2$ 、 $-PR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を置換基として持っていて、もよい直鎖、分岐または環式の $C_1 - C_{20}$ アルキル基、単一もしくは複数の同じもしくは異なるハロゲン、 $-OR^2$ 、 $-SR^2$ 、 $-NR^2_2$ 、 $-NH_2$ 、 $-N_2H_3$ 、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CO_2R^2$ 、 $-CHO$ 、 $-COR^2$ 、 $-PR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を置換基として持っていて、もよい $C_6 - C_{22}$ アリール基、アルキル部分が単一もしくは複数の同じもしくは異なるハロゲン、 $-OH$ 、 $-OR^2$ 、 $-SR^2$ 、 $-NR^2_2$ 、 $-PR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を置換基として持っていて、もよく、アリール部分が単一もしくは複数の同じもしくは異なるハロゲン、 $-OR^2$ 、 $-SR^2$ 、 $-NR^2_2$ 、 $-NH_2$ 、 $-N_2H_3$ 、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CO_2R^2$ 、 $-CHO$ 、 $-PR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を置換基として持っていて、もよい $C_7 - C_{15}$ アルキルアリール基または $C_7 - C_{15}$ アリールアルキル基、単一もしくは複数の同じもしくは異なるハロゲン、 $-OH$ 、 $-OR^2$ 、 $-CO_2R^2$ 、 $-COR^2$ 、 $-SR^2$ 、 $-NR^2_2$ 、 $-PR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を置換基として持っていて、もよい $C_2 - C_{10}$ アルケニル基、単一もしくは複数の同じもしくは異なるハロゲン、 $-OH$ 、 $-OR^2$ 、 $-SR^2$ 、 $-NR^2_2$ 、 $-PR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を置換基として持っていて、もよい $C_2 - C_{10}$ アルキニル基、単一もしくは複数の同じもしくは異なるハロゲン、 $-OH$ 、 $-OR^2$ 、 $-SR^2$ 、 $-NR^2_2$ 、 $-PR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を置換基として持っていて、もよい $C_8 - C_{12}$ アリールアルケニル基を意味し、あるいは

20

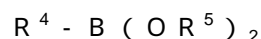
30

上記 $R^3$ は炭素を介して結合されており、かつ置換基として $C_1 - C_{20}$ 基またはヘテロ原子を持っていて、もよい $C_1 - C_{20}$ ヘテロ環基を意味し、

また、上記式中の $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素を意味し、または $X$ 、 $R^3$ に関して上述したのと同じ意味を有し、

$Y^4$ 、 $Y^5$ 、 $Y^6$ が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子を意味し、または $R^3$ に関して上述したのと同じ意味を有する場合のインダノン製造のために、インダノンIまたはI aを、インダノンIまたはI aのカルボニル基を保護することなく硼素含有カップリング組成成分と反応させ、

上記硼素含有カップリング組成成分が、下式



40

で表わされ、

$R^4$ が、単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、 $-OH$ 、 $-OR^2$ 、 $-SR^2$ 、 $-NR^2_2$ 、 $-PR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を置換基として持っていて、もよい直鎖、分岐もしくは環式 $C_1 - C_{20}$ アルキル、

単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、 $-OR^2$ 、 $-SR^2$ 、 $-NR^2_2$ 、 $-NH_2$ 、 $-N_2H_3$ 、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CO_2R^2$ 、 $-CO_2R^2_4$ 、 $-CHO$ 、 $-PR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を置換基として持っていて、もよい $C_6 - C_{22}$ アリール、アルキル部分が、単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、 $-OH$ 、 $-OR^2$ 、 $-SR^2$ 、 $-NR^2_2$ 、 $-PR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を置換基として持っていて、もよく、アリール部分が置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロ

50

ゲン、 $-OR^2$ 、 $-SR^2$ 、 $-NR^2$ 、 $-NH_2$ 、 $-N_2H_3$ 、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CO_2R^2$ 、 $-CO_2R^2_4$ 、 $-CHO$ 、 $-PR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を持っていてもよい $C_7 - C_{15}$ アルキルアリアルまたは $C_7 - C_{15}$ アリアルアルキル、

単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、 $-OH$ 、 $-OR^2$ 、 $-SR^2$ 、 $-NR^2_2$ 、 $-PR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を置換基として持っていてもよい $C_2 - C_{10}$ アルケニル、

単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、 $-OH$ 、 $-OR^2$ 、 $-SR^2$ 、 $-NR^2_2$ 、 $-PR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を置換基として持っていてもよい $C_2 - C_{10}$ アルキニル、

置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、 $-OH$ 、 $-OR^2$ 、 $-SR^2$ 、 $-NR^2_2$ 、 $-PR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を持っていてもよい $C_8 - C_{12}$ アリアルアルケニル、あるいは

置換基として $C_1 - C_{20}$ 基またはヘテロ原子を有する $C_1 - C_{20}$ ヘテロ環式基を意味し、2個の $R^5$ が相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素、 $C_1 - C_{20}$ アルキルまたは $C_6 - C_{14}$ アリアルを意味するか、あるいは両者合体して1個の環式基を形成する場合の、硼酸、硼酸エステルである、ことを特徴とする製造方法。

#### 【請求項2】

反応を溶媒中において行うことを特徴とする、請求項1の方法。

#### 【請求項3】

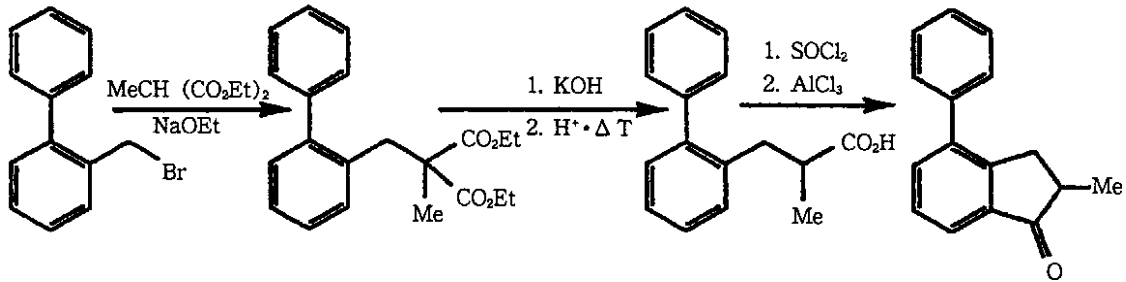
反応を触媒の存在下において行うことを特徴とする、請求項1または2の方法。

#### 【発明の詳細な説明】

本発明は、簡単かつ経済的に置換インダノンを経産する方法に関する。

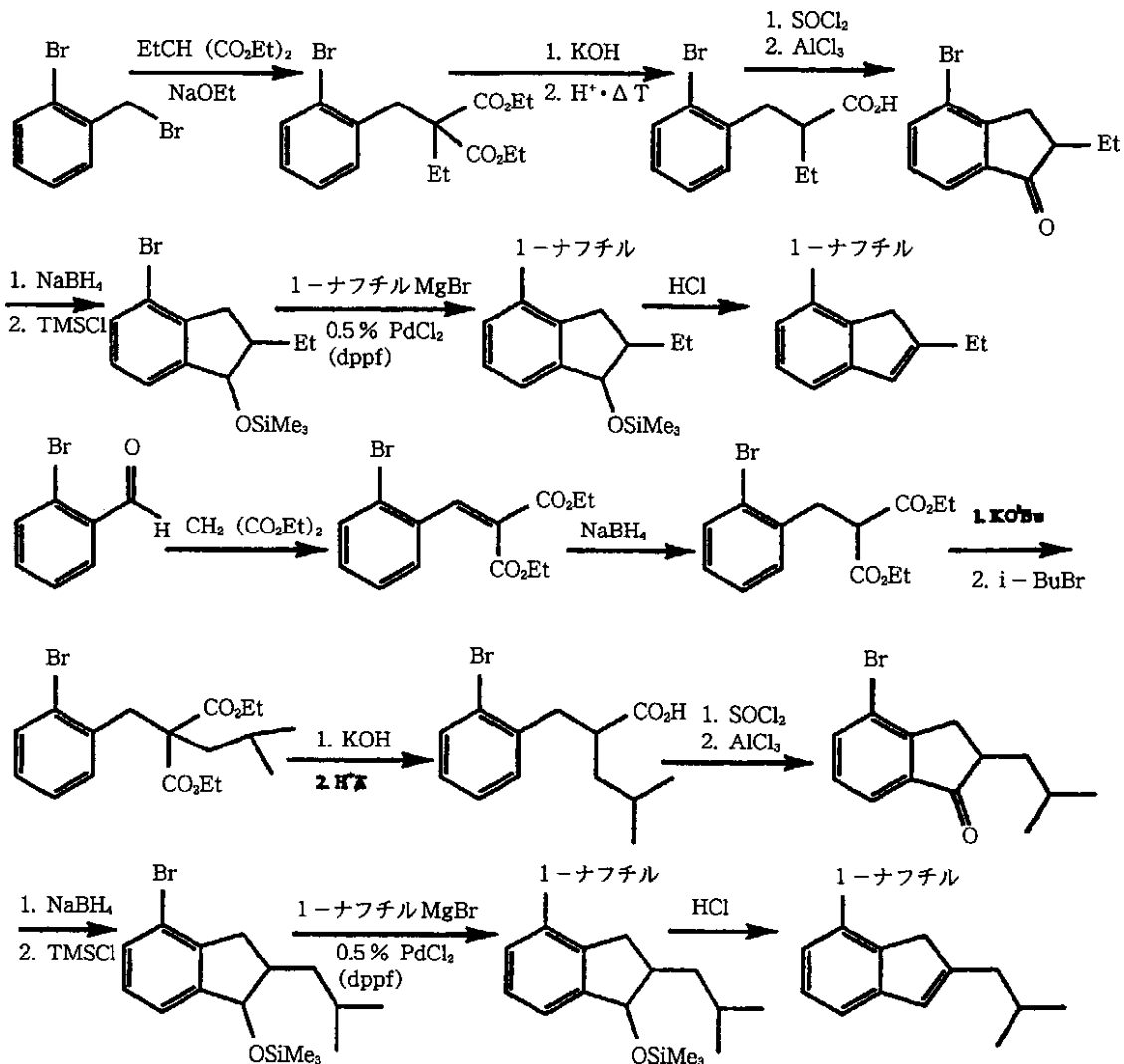
置換インダノンは、医薬および栽培植物防護剤の分野における有効化合物を製造するための（例えばJ. Med. Chem. 1978、21、437におけるS. J. デソルムスらの報文参照）、またメタロセン錯体を製造するための（例えば、「ヘミー、イン、ウンゼレル、ツァイト」（1994）、28、204、205参照）を製造するための重要な中間生成物である。置換インダノンは、ことに、オレフィン重合における高活性触媒として極めて重要である、ブリッジされたカイラルメタロセンを製造するために使用され得る（EP-A 129368号公報参照）。その触媒特性は、例えば置換によって配位子構造を変化させることにより、その意図する態様において、著しい影響を受ける可能性がある。これにより、重合体収率における所望の変化、得られる重合体の規則性ないし対称性または融点における所望の変化を達成することができる（ニュー、J. Chem. 14（1990）499、Organomet. 9（1990）3098、Angew. Chem. 102（1990）339、EP-A 316155、同351392参照）。配位子として、1 - 位にブリッジを、ことに2 - 位において炭化水素基を、4 - 位において炭化水素基、ことにアリアル基を有する置換インデニル基を含有するブリッジされたジルコノセンが、ことに高活性の立体選択性触媒組成物であることが見出されている（EP-A 1576970号、同A2、629632号公報参照）。このような高活性メタロセンに使用される配位子構造は、対応するインデンから形成され、このインデンは、適当な位置において置換されているインダノンから製造される（同上EP各公報参照）。このインダノン化合物は、商業的に入手可能の前駆物質または文献公知の前駆物質から、下式に示されるようにして得られる。

## EP 0 576 970 A1:



すなわち、2 - メチル - 4 - フェニルインダノン是对应するインデンに転化され、例えば 10  
 ケトン機能還元によりアルコールに転化され、次いで脱水される。

## EP 0 629 632 A2:



例示された3合成方法は、対する3 - アリールプロピオン酸のフリーデル / クラフツ環により得られる2, 4 - 置換インデノンを経由する。これら合成方法は、いずれも比較的高コストの出発化合物を使用する多段工程法である。さらに、EP - A 6 2 9 6 3 2号公報に開示された方法においては、保護基の導入は回避され得ない。従って上述した方法はいずれも極めて高コストの方法である。

そこで、本発明の目的は、有効化合物およびメタロセン錯体を製造するための重要な中間生成物である置換インダノン製造のための、簡単で、融通性を有する廉価な方法を見出すことである。

しかるに、脱離基を含有する置換インダノンが、簡単な態様で使用可能の他のインダノン

10

20

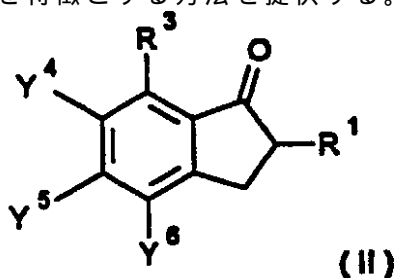
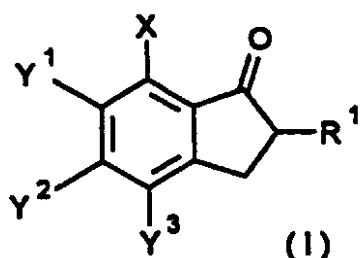
30

40

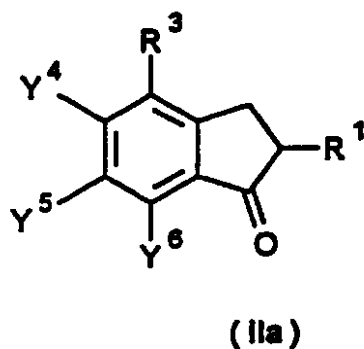
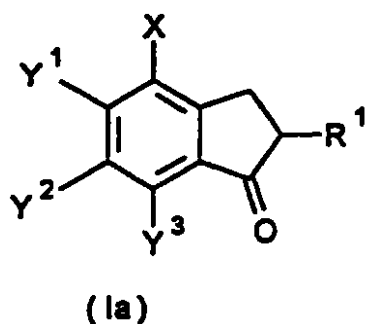
50

を製造するために、ことに触媒活性化合物およびメタロセン錯体を製造するために使用され得ることが本発明者らにより見出された。

すなわち、本発明は、下式 I のインダノンから下式 II のインダノンを、または下式 Ia のインダノンから下式 IIa のインダノンを製造するために、下式 I または Ia のインダノンをカップリング組成成分と反応させることを特徴とする方法を提供する。



10



20

ただし、これら式中において、

$R^1$ は、炭素原子を介して結合されており、かつ置換基として、単一もしくは複数の同じもしくは異なるヘテロ原子含有基を持っていてもよい炭素原子数1から40の基、ことに  $C_1 - C_{40}$ 炭化水素基、例えば、単一もしくは複数の同じもしくは異なるハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2$ 、 $PR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を置換基として持っていてよい直鎖、分岐または環式の  $C_1 - C_{20}$ アルキル基、単一もしくは複数の同じもしくは異なるハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2$ 、 $PR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を置換基として持っていてよい  $C_6 - C_{22}$ アリール基、アルキル部分が単一もしくは複数の同じもしくは異なるハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2$ 、 $PR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を置換基として持っていてよく、アリール部分が単一もしくは複数の同じもしくは異なるハロゲン、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2$ 、 $NH_2$ 、 $-N_2H_3$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $CO_2R^2$ 、 $CHO$ 、 $PR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を置換基として持っていてよい  $C_7 - C_{20}$ アルキルアリール基または  $C_7 - C_{20}$ アリールアルキル基、単一もしくは複数の同じもしくは異なるハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2$ 、 $PR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を置換基として持っていてよい  $C_2 - C_{10}$ アルケニル基、単一もしくは複数の同じもしくは異なるハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2$ 、 $PR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を置換基として持っていてよい  $C_2 - C_{20}$ アルキニル基、アルケニル部分が単一もしくは複数の同じもしくは異なるハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2$ 、 $PR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を置換基として持っていてよく、アリール部分が単一もしくは複数の同じもしくは異なるハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2$ 、 $PR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を置換基として持っていてよい  $C_8 - C_{12}$ アリールアルケニル基を意味するか、あるいは  $R^1$ は  $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $NR^2_2$ 、 $PR^2_2$ 、 $SiR^2_2$ または $OSiR^2_3$ 基を意味し、この  $R^2$ は同じでも異なってもよく、それぞれ  $C_1 - C_{20}$ 炭化水素基、例えば  $C_1 - C_{10}$ アルキル基、 $C_6 - C_{14}$ アリール基（これらは単一もしくは複数の同じもしくは異なるハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2$ 、 $PR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $OSiR^2_3$ 置換基を持っていてもよい）を意味するか、あるいは2個の  $R^2$ が合体して環基を形成し、あるいは  $R^1$ はさらに炭素原子を介して結合さ

30

40

50

れており、かつ置換基として、単一もしくは複数の $C_1 - C_{20}$ 基もしくはヘテロ原子を有する $C_1 - C_{20}$ ヘテロ環式基を意味する。

また上記式中のXは、脱離基、例えばジアゾニウム基、ハロゲン原子またはヘテロ原子、ことに元素周期表13、14、15または16族の元素ないし原子、例えば硼素、珪素、錫、酸素または硫黄を介して結合されている $C_1 - C_{40}$ 、ことに $C_1 - C_{10}$ 基、例えば $C_1 - C_{40}$ アルキルスルホナート、 $C_1 - C_{40}$ ハロアルキルスルホナート、 $C_6 - C_{40}$ アリールスルホナート、 $C_6 - C_{40}$ ハロアリールスルホナート、 $C_7 - C_{40}$ アリールアルキルスルホナート、 $C_7 - C_{40}$ ハロアリールアルキルスルホナート、 $C_1 - C_{40}$ アルキルカルボキシラート、 $C_1 - C_{40}$ ハロアルキルカルボキシラート、 $C_6 - C_{40}$ アクリルカルボキシラート、 $C_6 - C_{40}$ ハロアクリルカルボキシラート、 $C_7 - C_{40}$ アリールアルキルカルボキシラート、 $C_7 - C_{40}$ ハロアリールアルキルカルボキシラート、ホルマート、 $C_1 - C_{40}$ アルキルカルボナート、 $C_1 - C_{40}$ ハロアルキルカルボナート、 $C_6 - C_{40}$ アリールカルボナート、 $C_6 - C_{40}$ ハロアリールカルボナート、 $C_7 - C_{40}$ アリールアルキルカルボナート、 $C_7 - C_{40}$ ハロアリールアルキルカルボナート、 $C_1 - C_{40}$ アルキルホスホナート、 $C_1 - C_{40}$ ハロアルキルホスホナート、 $C_6 - C_{40}$ アリールホスホナート、 $C_6 - C_{40}$ ハロアリールホスホナート、 $C_7 - C_{40}$ アリールアルキルホスホナート、 $C_7 - C_{40}$ ハロアリールアルキルホスホナートを意味する。

上記式中の $R^3$ は、炭素原子を介して結合されており、かつ置換基として、単一もしくは複数の同じもしくは異なるヘテロ原子含有基を持ってもよい $C_1 - C_{40}$ 炭化水素基、例えば、単一もしくは複数の同じもしくは異なるハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $NR^2$ 、 $PR^2$ 、 $SiR^2$ または $OSiR^2$ を置換基として持ってもよい直鎖、分岐または環式の $C_1 - C_{20}$ アルキル基、単一もしくは複数の同じもしくは異なるハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $NR^2$ 、 $PR^2$ 、 $SiR^2$ または $OSiR^2$ を置換基として持ってもよい $C_6 - C_{22}$ アリール基、アルキル部分が単一もしくは複数の同じもしくは異なるハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $NR^2$ 、 $PR^2$ 、 $SiR^2$ または $OSiR^2$ を置換基として持ってもよく、アリール部分が単一もしくは複数の同じもしくは異なるハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $NR^2$ 、 $PR^2$ 、 $SiR^2$ または $OSiR^2$ を置換基として持ってもよく、 $C_7 - C_{15}$ アルキルアリール基または $C_7 - C_{15}$ アリールアルキル基、単一もしくは複数の同じもしくは異なるハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $NR^2$ 、 $PR^2$ 、 $SiR^2$ または $OSiR^2$ を置換基として持ってもよい $C_2 - C_{10}$ アルケニル基、単一もしくは複数の同じもしくは異なるハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $NR^2$ 、 $PR^2$ 、 $SiR^2$ または $OSiR^2$ を置換基として持ってもよい $C_2 - C_{10}$ アルキニル基、単一もしくは複数の同じもしくは異なるハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $NR^2$ 、 $PR^2$ 、 $SiR^2$ または $OSiR^2$ を置換基として持ってもよい $C_8 - C_{12}$ アリールアルケニル基を意味し、あるいは上記 $R^3$ はハロゲン原子、 $PR^2$ 、 $B(OR^2)_2$ 、 $SiR^2$ または $SnR^2$ を意味し、この $R^2$ が相互に同じでも異なってもよく、それぞれ、単一もしくは複数の同じもしくは異なるハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $NR^2$ 、 $PR^2$ 、 $SiR^2$ または $OSiR^2$ を置換基として持ってもよい $C_1 - C_{20}$ 炭化水素、例えば $C_1 - C_{10}$ アルキル基、 $C_6 - C_{14}$ アリール基を意味するか、あるいは2個の $R^2$ が合体して環式基を形成し、あるいは上記 $R^3$ は炭素を介して結合されており、かつ置換基として $C_1 - C_{20}$ 基またはヘテロ原子を持ってもよい $C_1 - C_{20}$ ヘテロ環基を意味する。

また、上記式中の $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ は、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素を意味し、またはX、 $R^3$ に関して上述したのと同じ意味を有し、

$Y^4$ 、 $Y^5$ 、 $Y^6$ は、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子を意味し、または $R^3$ に関して上述したのと同じ意味を有する。

本発明方法において、式IまたはIaのインダノンは、カップリング組成成分との反応により、単一工程で直接的に式IIまたはIIaのインダノンに転化される。この反応において、インダノンIまたはIaカルボニル機能のための保護基の必要性はない。

本発明に関して「ヘテロ原子」と称するのは、炭素を除き、元素周期表の14、15また

10

20

30

40

50

は16族のいずれの元素、原子であってもよく、また「ヘテロ環式基」と称するのは、ヘテロ原子を含有するすべての環式基を意味する。

本発明方法において、ことに好ましいインダノンI、Iaは、式中の

Xが塩素、臭素、沃素、トリフラート、ノナフラート、ミシラート、エチルスルホナート、ベンゼンスルホナート、トシラート、トリイソプロピルベンゼンスルホナート、ホルマート、アセタート、トリフルオロアセタート、ニトロベンゾアート、ハロゲン化アクリルカルボキシラート、ことに弗素化ベンゾアート、メチルカルボナート、エチルカルボナート、ベンジルカルボナート、tert-ブチルカルボナート、ジメチルホスホナート、ジエチルホスホナート、ジフェニルホスホナートまたはジアゾニウムを意味し、

$R^1$ が、単一の、または相互に同じでも異なってもよい複数の弗素、塩素、 $OR^2$ 、 $PR^2_2$ 、 $NR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を置換基として持っていてよい $C_1-C_8$ アルキル基、単一の、または相互に同じでも異なってもよい複数の弗素、塩素、 $OR^2$ 、 $PR^2_2$ 、 $NR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を置換基として持っていてよい $C_6-C_{10}$ アリール基、アルキル部分が単一の、または相互に同じでも異なってもよい複数の弗素、塩素、 $OR^2$ 、 $PR^2_2$ 、 $NR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を置換基として持っていてよく、アリール部分が単一の、または相互に同じでも異なってもよい複数の弗素、塩素、 $OR^2$ 、 $PR^2_2$ 、 $NR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を置換基として持っていてよい $C_7-C_{12}$ アリールアルキルまたはアルキルアリール、単一の、または相互に同じでも異なっているもよい複数の弗素、塩素、 $OR^2$ または $NR^2_2$ を置換基として持っていてよい $C_2-C_8$ アルケニル基または $C_2-C_8$ アルキニル基、単一の、または相互に同じでも異なっているもよい複数の弗素、塩素、 $OR^2$ または $NR^2_2$ を置換基として持っていてよい $C_8-C_{12}$ アリールアルケニル基を意味し、あるいは上記 $R^1$ が $OR^2$ 、 $PR^2_2$ 、 $NR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ 基を意味し、上記 $R^2$ が相互に同じでも異なってもよく、それぞれアルキル基が1個以上の同一または異なる弗素、塩素、 $OR^2$ 、 $PR^2_2$ 、 $NR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を置換基として持っていてよく、そしてアリール基が1個以上の同一または異なる弗素、塩素、 $OR^2$ 、 $PR^2_2$ 、 $NR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を置換基として持っていてよい $C_1-C_4$ アルキルまたは $C_6-C_{10}$ アリールを意味し、あるいは上記 $R^1$ がことに酸素、窒素、硫黄、燐または珪素のようなヘテロ原子を持っており、置換基として $C_1-C_{20}$ 基またはヘテロ原子を持っていてよい $C_1-C_{20}$ ヘテロ環式基を意味し、

$R^3$ が炭素原子数1から20の基、例えば、単一の、または同じでも異なっているもよく、弗素、 $OR^2$ 、 $NR^2_2$ または $-OSiR^2_3$ を置換基として持っていてよい $C_1-C_{10}$ アルキル基、単一の、または同じでも異なっているもよく、弗素、 $OR^2$ 、 $NR^2_2$ または $-OSiR^2_3$ を置換基として持っていてよい $C_1-C_{10}$ アルキル基、単一の、または同じでも異なっているもよく、弗素、 $OR^2$ 、 $NR^2_2$ または $-OSiR^2_3$ を置換基として持っていてよい $C_1-C_{14}$ アリール基、アルキル部分が単一の、または同じでも異なっているもよく、弗素、 $OR^2$ 、 $NR^2_2$ または $-OSiR^2_3$ を置換基として持っていてよく、アリール部分が弗素、塩素、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $NR^2_2$ 、 $NH_2$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $COR^2$ または $CO^2R^2$ を持っていてよい $C_7-C_{15}$ アリールアルキル基またはアルキルアリール基、単一の、または同じでも異なっているもよい弗素、 $OR^2$ 、 $CO^2R^2$ 、 $NR^2_2$ または $-OSiR^2_3$ を置換基として持っていてよい $C_2-C_{10}$ アルケニル基、単一の、または同じでも異なっているもよい弗素、 $OR^2$ 、 $CO^2R^2$ 、 $NR^2_2$ または $-OSiR^2_3$ を置換基として持っていてよい $C_2-C_{10}$ アルキニル基、 $C_8-C_{12}$ アリールアルケニル基、 $PR^2_2$ 、 $B(OR^2)_2$ または $SnR^2_3$ 基を意味し、 $R^2$ が相互に同じでも異なってもよく、それぞれ弗素、塩素、 $OR^2$ または $NR^2_2$ を置換基として持っていてよい $C_1-C_4$ アルキルまたは $C_6$ アリール基を意味するか、あるいは2個の $R^2$ が合体して環式基、ことに酸素、窒素、硫黄のようなヘテロ原子を持ち、かつ置換基として $C_1-C_6$ 基またはヘテロ原子を持っていてよい $C_1-C_{14}$ ヘテロ環式基を形成し、

$Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ が相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子を意味するか、または $R^3$ 、Xに関して上述したと同じ意味を有し、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ の少なくとも1個、ことに

10

20

30

40

50



$Y^3$ が水素原子を意味し、

$Y^4$ 、 $Y^5$ 、 $Y^6$ が相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子を意味するか、または $R^3$ に関して上述した意味を有し、これらの少なくとも1個、ことに $Y^6$ が水素原子を意味する場合のインダノンである。

極めて好ましい式I、Iaのインダノンは、式中の

Xが塩素、臭素、沃素、トリフラート、ノナフラート、メシラート、トシラートまたはジアゾニウムを意味し、

$R^1$ が、単一の、もしくは相互に同じでも異なってもよい複数の弗素、塩素、 $OR^2$ または $NR^2_2$ を置換基として持っていてよい直鎖、分岐または環式の $C_1 - C_8$ アルキル基、単一の、もしくは相互に同じでも異なってもよい複数の弗素、塩素、 $OR^2$ または $NR^2_2$ を置換基として持っていてよいフェニル基、アルキル部分が単一の、もしくは相互に同じでも異なってもよい複数の弗素、塩素、 $OR^2$ または $NR^2_2$ を置換基として持っていてよい $C_7 - C_{12}$ アルキルアリールまたはアリールアルキル基、単一の、もしくは相互に同じでも異なってもよい複数の弗素、塩素、 $OR^2$ または $NR^2_2$ を置換基として持っていてよい $C_2 - C_8$ アルケニルまたは $C_2 - C_8$ アルキニル基、単一の、もしくは相互に同じでも異なってもよい複数の弗素、塩素、 $OR^2$ または $NR^2_2$ を置換基として持っていてよい $C_8 - C_{12}$ アリールアルケニル基を意味し、あるいは上記 $R^1$ が $OR^2$ 、 $SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を意味し、上記 $R^2$ が相互に同じでも異なってもよく、それぞれ $C_1 - C_4$ アルキルまたはフェニルを意味し、あるいは上記 $R^1$ が、ことに酸素、窒素、硫黄、珪素のようなヘテロ原子を含有しており、置換基として $C_1 - C_{10}$ 基またはヘテロ原子を持っていてよい $C_1 - C_{16}$ ヘテロ環式基を意味し、

$Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ が相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子、塩素、臭素、沃素、トリフラート、ノナフラート、メシラート、トシラートまたはジアゾニウムを、あるいはそれぞれ置換基として、単一の、または同じでも異なってもよい複数のハロゲン、 $OH$ 、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2$ 、 $PR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を持っていてよい直鎖、分岐または環式の $C_1 - C_8$ アルキル、置換基として単一の、または同じでも異なってもよい複数のハロゲン、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2$ 、 $NH_2$ 、 $-N_2H_3$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $CO_2R^2$ 、 $CHO$ 、 $COR^2$ 、 $PR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を持っていてよい $C_6 - C_{14}$ アリール基、置換基として、アルキル部分が単一の、または同じでも異なってもよいハロゲン、 $OH$ 、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2$ 、 $PR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を、アリール部分がハロゲン、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2$ 、 $NH_2$ 、 $-N_2H_3$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $CO_2R^2$ 、 $CHO$ 、 $PR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を持っていてよい $C_7 - C_{15}$ アルキルアリール、または $C_7 - C_{15}$ アリールアルキル、置換基として、単一の、または同じでも異なってもよい複数のハロゲン、 $OH$ 、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $NR^2_2$ 、 $PR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を持っていてよい $C_2 - C_{10}$ アルケニル、置換基として、単一の、または同じでも異なってもよい複数のハロゲン、 $OH$ 、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $NR^2_2$ 、 $PR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を持っていてよい $C_2 - C_8$ アルキニル、置換基として、単一の、または同じでも異なってもよい複数のハロゲン、 $OH$ 、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $NR^2_2$ 、 $PR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を持っていてよい $C_8 - C_{12}$ アリールアルケニルを意味するか、

あるいは上記 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ が、それぞれハロゲン原子、 $NR^2_2$ 、 $PR^2_2$ 、 $B(OR^2)_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を意味し、上記 $R^2$ が相互に同じでも異なってもよく、それぞれ $C_1 - C_{20}$ 炭化水素基、例えば置換基として、単一の、または同じでも異なってもよい複数の置換基として、単一の、または同じでも異なってもよい複数のハロゲン、 $OH$ 、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $NR^2_2$ 、 $PR^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を持っていてよい $C_1 - C_{10}$ アルキルまたは $C_6 - C_{14}$ アリール基を意味するか、あるいは2個の $R^2$ が合体して環式基を形成し、あるいは上記 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ が、それぞれ炭素原子を介して結合されており、置換基として $C_1 - C_{20}$ 基またはヘテロ原子を持っていてよい $C_1 - C_{20}$

10

20

30

40

50

ヘテロ環式基を意味し、上記三者のうちの少なくとも2個、ことに $Y^1$ 、 $Y^3$ が水素を意味し、

$R^3$ が、置換基として単一の、または同じでも異なってもよい複数の弗素、 $OR^{2a}$ 、 $NR^{2a_2}$  - または  $OSiR^{2a_3}$  を持っていてよい直鎖、分岐または環式  $C_1 - C_8$  アルキル基、置換基として弗素、塩素、 $R^2$ 、 $OR^2$  または  $NR^{2a_2}$  を持っていてよい  $C_6 - C_{14}$  アリール、置換基としてアルキル部分が単一の、または同じでも異なってもよい複数の弗素、 $OR^{2a}$ 、 $NR^{2a_2}$  - または  $OSiR^{2a_3}$  を持っていてよく、アリール部分が単一の、または同じでも異なってもよい複数の弗素、塩素、 $OR^{2a}$ 、 $NR^{2a_2}$  - または  $OSiR^{2a_3}$  を持っていてよい  $C_7 - C_{10}$  アルキルアリールまたは  $C_7 - C_{10}$  アリールアルキル、置換基として単一の、または同じでも異なってもよい複数の弗素、 $OR^{2a}$  または  $NR^{2a_2}$  を持っていてよい  $C_2 - C_8$  アルケニル、単一の、または同じでも異なってもよい複数の弗素、 $OR^{2a}$ 、 $NR^{2a_2}$  - または  $OSiR^{2a_3}$  を持っていてよい  $C_2 - C_8$  アルキニル、 $C_8 - C_{12}$  アリールアルケニル、 $PR^{2a_2}$ 、 $B(OR^{2a})_2$  または  $SnR^{2a_3}$  を意味し、上記  $R^{2a}$  が相互に同じでも異なってもよく、それぞれ、置換基として弗素を持っていてよい直鎖または分岐  $C_1 - C_4$  アルキル、置換基として単一の、または同じでも異なってもよい複数の弗素または  $OR^{2a}$  を持っていてよいフェニルを意味するか、あるいはまた2個の  $R^{2a}$  が合体して環式基、好ましくは酸素、窒素、硫黄のようなヘテロ原子を含有し、置換基として  $C_1 - C_4$  基またはヘテロ原子を持っていてよい  $C_1 - C_{14}$  ヘテロ環式基を形成し、 $Y^4$ 、 $Y^5$ 、 $Y^6$  が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素または  $R^3$  を意味し、これら三者のうちの少なくとも2個、ことに  $Y^4$ 、 $Y^6$  が水素を意味する場合のインダノンである。

本発明をこれらに限定するものではないが、式Iのインダノンを具体的に例示すれば以下の如くである。

- 2 - メチル - 7 - クロロ - 1 - インダノン、
- 2 - メチル - 7 - ブロモ - 1 - インダノン、
- 2 - メチル - 7 - イオド - 1 - インダノン、
- 2 - メチル - 7 - トリフルオロアセトキシ - 1 - インダノン、
- 2 - メチル - 7 - トリフルオロメタンスルホンオキシ - 1 - インダノン、
- 2 - メチル - 7 - メタンスルホンオキシ - 1 - インダノン、
- 2 - メチル - 7 - エタンスルホンオキシ - 1 - インダノン、
- 2 - メチル - 7 - (p - トルエンスルホンオキシ) - 1 - インダノン、
- 2 - メチル - 7 - ベンゼンスルホンオキシ - 1 - インダノン、
- 2 - メチル - 7 - (2, 4, 6 - トリイソプロピルベンゼンスルホンオキシ) - 1 - インダノン、
- 2 - メチル - 7 - ペンタフルオロベンゼンスルホンオキシ - 1 - インダノン、 2 - メチル - 7 - ノナフルオロブタンスルホンオキシ - 1 - インダノン、
- 2 - メチル - 7 - アセトキシ - 1 - インダノン、
- 2 - メチル - 7 - ホルミルオキシ - 1 - インダノン、
- 2 - メチル - 7 - ペンタフルオロベンゾイルオキシ - 1 - インダノン、
- 2 - メチル - 7 - (p - ニトロベンゾイルオキシ) - 1 - インダノン、
- 2 - メチル - 7 - メトキシカルボニルオキシ - 1 - インダノン、
- 2 - メチル - 7 - tert - ブチルオキシカルボニルオキシ - 1 - インダノン、
- 2 - メチル - 7 - エトキシカルボニルオキシ - 1 - インダノン、
- 2 - メチル - 7 - ベンジルオキシカルボニルオキシ - 1 - インダノン、
- 2 - メチル - 7 - ジメチルホスホンオキシ - 1 - インダノン、
- 2 - メチル - 7 - ジエチルホスホンオキシ - 1 - インダノン、
- 2 - メチル - 7 - ジフェニルホスホンオキシ - 1 - インダノン、
- 2 - メチル - 7 - ジアゾニウム - 1 - インダノン クロリド、
- 2 - メチル - 7 - ジアゾニウム - 1 - インダノン テトラフルオロボラート、 2 - メチル - 7 - ジアゾニウム - 1 - インダノン スルファート、

- 2 - メチル - 4 - ビニル - 7 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 5 - ブチル - 7 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 5 - フルオロ - 7 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - イソプロピル - 7 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 5 , 7 - ジブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 5 , 7 - ジクロロ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 6 , 7 - ジクロロ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 5 - クロロ - 7 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - フェニル - 7 - ジアゾニウム - 1 - インダノン クロリド、 2 - メチル  
 - 4 - シクロヘキシル - 7 - ジアゾニウム - 1 - インダノン テトラフルオロボラート、 10  
 2 , 5 - ジメチル - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 , 4 - ジメチル - 7 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 , 6 - ジメチル - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 5 - ブチル - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 5 - イソプロピル - 7 - トリフルオロメタンスルホンオキシ - 1 - インダ  
 ノン、  
 2 - メチル - 5 - tert - ブチル - 7 - メタンスルホンオキシ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 5 - フェニル - 7 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 5 - ( 3 , 5 - ジメトキシフェニル ) - 7 - イオド - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 5 - ベンジル - 7 - クロロ - 1 - インダノン、 20  
 2 - メチル - 5 - メトキシ - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 5 - フェノキシ - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 6 - メトキシ - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 6 - イソプロポキシ - 7 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 6 - トリメチルシリルオキシ - 7 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 5 - ビニル - 7 - ( p - トルエンスルホンオキシ ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 6 - ブロモ - 7 - トリフルオロアセトキシ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 6 - フェニル - 7 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - メトキシ - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ジイソプロピルアミノ - 7 - クロロ - 1 - インダノン、 30  
 2 - トリフルオロメチル - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - トリフルオロメチル - 7 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - トリフルオロメチル - 4 - メチル - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - トリフルオロメチル - 5 - イソブチル - 7 - トリフルオロメタンスルホンオキシ - 1  
 - インダノン、  
 2 - エチル - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - エチル - 7 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - エチル - 7 - ジアゾニウム - 1 - インダノン テトラフルオロボラート、  
 2 - エチル - 7 - メタンスルホンオキシ - 1 - インダノン、  
 2 - エチル - 4 - トリメチルシリルオキシ - 7 - トリフルオロメタンスルホンオキシ - 1 40  
 - インダノン、  
 2 - エチル - 5 - メチル - 7 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - エチル - 4 - ベンジル - 7 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - エチル - 7 - ジアゾニウム - 1 - インダノン テトラフルオロボラート、  
 2 - n - プロピル - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - n - プロピル - 7 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - n - プロピル - 5 , 7 - ジクロロ - 1 - インダノン、  
 2 - n - プロピル - 7 - トリフルオロメタンスルホンオキシ - 1 - インダノン、  
 2 , 6 - ジエチル - 7 - ジアゾニウム - 1 - インダノン クロリド、  
 2 - ブチル - 7 - クロロ - 1 - インダノン、 50

- 2 - ブチル - 5 - フルオロ - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - ブチル - 5 , 7 - ジクロロ - 1 - インダノン、  
 2 - イソプロピル - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - イソプロピル - 7 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - イソプロピル - 7 - イオド - 1 - インダノン、  
 2 - イソプロピル - 5 - ジフェニルホスフィノ - 7 - ノナフルオロブタンスルホンオキシ  
 - 1 - インダノン、  
 2 - フェニル - 4 - ジメチルアミノ - 7 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - フェニル - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - ( 2 - ピリジル ) - 7 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - ( 2 - フリル ) - 7 - イオド - 1 - インダノン、  
 2 - シクロヘキシル - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - シクロヘキシル - 7 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - シクロヘキシル - 7 - トリフルオロメタンスルホンオキシ - 1 - インダノン、  
 2 - イソブチル - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - イソブチル - 7 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - tert - ブチル - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - tert - ブチル - 7 - イオド - 1 - インダノン、  
 2 - ベンジル - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - アリル - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - ビニル - 7 - トリフルオロメタンスルホンオキシ - 1 - インダノン、  
 2 - ( 2 - トリメチルシリルエチン - 1 - イル ) - 6 - ベンジル - 7 - クロロインダノン  
 、  
 2 - ( ヘキシン - 1 - イル ) - 7 - トリフルオロメタンスルホンオキシ - 1 - インダノン  
 、  
 2 - トリメチルシリル - 7 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - トリメチルシリルオキシ - 7 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - ジメチルアミノ - 7 - トリフルオロメタンスルホンオキシ - 1 - インダノン、  
 2 - N - ピロリジノ - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - ジフェニルホスフィノ - 5 - イソプロピル - 7 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - メトキシ - 6 - アリル - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 , 6 - ジメトキシ - 7 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - フェノキシ - 5 - ジメチルアミノ - 7 - トリフルオロメタンスルホンオキシ - 1 - イン  
 ダノン、  
 2 - ( 2 - メトキシエチル ) - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - ( 3 - クロロプロピル ) - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 , 4 , 5 , 6 - テトラメチル - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - フェニル - 5 - メトキシ - 7 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - ブチル - 5 - ベンジル - 6 - ブロモ - 7 - トリフルオロメタンスルホンオキシ - 1 -  
 インダノン、  
 2 - トリメチルシリルオキシ - 4 - メトキシ - 5 - アリル - 7 - ジアゾニウム - 1 - イン  
 ダノン テトラフルオロボラート、  
 2 - N - ピペリジノ - 4 - フルオロ - 5 , 7 - ジブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - イソプロピル - 4 - シクロヘキシル - 5 - メチル - 7 - トリメチルスタニル - 1 - イン  
 ダノン、  
 2 , 5 - ジメトキシ - 4 - ブロモ - 6 - トリフルオロメチル - 7 - イオド - 1 - インダ  
 ノン、  
 2 - エチル - 4 - ジメチルアミノ - 5 - トリメチルシリル - 7 - クロロインダノン、  
 2 - トリフルオロエトキシ - 4 - チオメトキシ - 6 - ブチル - 7 - ブロモ - 1 - インダ  
 ノン、

10

20

30

40

50

2 - トリエチルシリル - 5 , 6 - ジフルオロ - 7 - メタンスルホンオキシ - 1 - インダノン、

2 , 5 - ジフェニル - 7 - ブロモ - 1 - インダノン、

また式 I a のインダノンを同様にして例示すれば以下の通りである。

2 - メチル - 4 - クロロ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 4 - ブロモ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 4 - イオド - 1 - インダノン、

2 - メチル - 4 - トリフルオロアセトキシ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 4 - トリフルオロメタンスルホンオキシ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 4 - メタンスルホンオキシ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 4 - エタンスルホンオキシ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 4 - ( p - トルエンスルホンオキシ ) - 1 - インダノン、

2 - メチル - 4 - ベンゼンスルホンオキシ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 4 - ( 2 , 4 , 6 - トリイソプロピルベンゼンスルホンオキシ ) - 1 - インダノン、

2 - メチル - 4 - ペンタフルオロベンゼンスルホンオキシ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 4 - ノナフルオロブタンスルホンオキシ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 4 - アセトキシ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 4 - ホルミルオキシ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 4 - ペンタフルオロベンゾイルオキシ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 4 - ( p - ニトロベンゾイルオキシ ) - 1 - インダノン、

2 - メチル - 4 - メトキシカルボニルオキシ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 4 - t e r t - ブチルオキシカルボニルオキシ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 4 - エトキシカルボニルオキシ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 4 - ベンジルオキシカルボニルオキシ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 4 - ジメチルホスホンオキシ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 4 - ジエチルホスホンオキシ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 4 - ジフェニルホスホンオキシ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 4 - ジアゾニウム - 1 - インダノン クロリド、

2 - メチル - 4 - ジアゾニウム - 1 - インダノン テトラフルオロボラート、

2 - メチル - 4 - ジアゾニウム - 1 - インダノン スルファート、

2 - メチル - 7 - ビニル - 4 - ブロモ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 5 - ブチル - 4 - ブロモ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 6 - フルオロ - 4 - ブロモ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 7 - イソプロピル - 4 - ブロモ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 4 , 7 - ジブロモ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 5 , 4 - ジクロロ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 6 , 4 - ジクロロ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 4 , 7 - ジクロロ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 5 - クロロ - 4 - ブロモ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 7 - フェニル - 4 - ジアゾニウム - 1 - インダノン クロリド、

2 - メチル - 7 - シクロヘキシル - 4 - ジアゾニウム - 1 - インダノン テトラフルオロボラート、

2 , 5 - ジメチル - 4 - クロロ - 1 - インダノン、

2 , 7 - ジメチル - 4 - ブロモ - 1 - インダノン、

2 , 6 - ジメチル - 4 - クロロ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 5 - ブチル - 4 - クロロ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 5 - イソプロピル - 4 - トリフルオロメタンスルホンオキシ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 5 - t e r t - ブチル - 4 - メタンスルホンオキシ - 1 - インダノン、

10

20

30

40

50

- 2 - メチル - 5 - フェニル - 4 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 5 - ( 3 , 5 - ジメトキシフェニル ) - 4 - イオド - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 6 - ベンジル - 4 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 6 - メトキシ - 4 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 5 - フェノキシ - 4 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 6 - メトキシ - 4 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 6 - イソプロポキシ - 4 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 6 - トリメチルシリルオキシ - 4 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 5 - ピニル - 4 - ( p - トルエンスルホンオキシ ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 6 - ブロモ - 4 - トリフルオロアセトキシ - 1 - インダノン、 10  
 2 - メチル - 6 - フェニル - 4 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - メトキシ - 4 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ジイソプロピルアミノ - 4 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - トリフルオロメチル - 4 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - トリフルオロメチル - 4 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - トリフルオロメチル - 4 - メチル - 4 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - トリフルオロメチル - 5 - イソブチル - 4 - トリフルオロメタンスルホンオキシ - 1  
 - インダノン、  
 2 - エチル - 4 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - エチル - 4 - ブロモ - 1 - インダノン、 20  
 2 - エチル - 4 - ジアゾニウム - 1 - インダノン テトラフルオロボラート、  
 2 - エチル - 4 - メタンスルホンオキシ - 1 - インダノン、  
 2 - エチル - 5 - トリメチルシリルオキシ - 4 - トリフルオロメタンスルホンオキシ - 1  
 - インダノン、  
 2 - エチル - 5 - メチル - 4 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - エチル - 7 - ベンジル - 4 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - エチル - 4 - ジアゾニウム - 1 - インダノン テトラフルオロボラート、  
 2 , 6 - ジエチル - 4 - ジアゾニウム - 1 - インダノン クロリド、  
 2 - n - プロピル - 4 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - n - プロピル - 4 - ブロモ - 1 - インダノン、 30  
 2 - n - プロピル - 4 , 6 - ジクロロ - 1 - インダノン、  
 2 - n - プロピル - 7 - トリフルオロメタンスルホンオキシ - 1 - インダノン、  
 2 - ブチル - 4 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - ブチル - 4 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - ブチル - 5 - フルオロ - 4 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - ブチル - 4 , 5 - ジクロロ - 1 - インダノン、  
 2 - イソプロピル - 4 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - イソプロピル - 4 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - イソプロピル - 4 - イオド - 1 - インダノン、  
 2 - イソプロピル - 5 - ジフェニルホスフィノ - 4 - ノナフルオロブタンスルホンオキシ 40  
 - 1 - インダノン、  
 2 - フェニル - 7 - ジメチルアミノ - 4 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - フェニル - 4 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - ( 2 - ピリジル ) - 4 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - ( 2 - フリル ) - 4 - イオド - 1 - インダノン、  
 2 - シクロヘキシル - 4 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - シクロヘキシル - 4 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - シクロヘキシル - 4 - トリフルオロメタンスルホンオキシ - 1 - インダノン、  
 2 - イソブチル - 4 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - イソブチル - 4 - ブロモ - 1 - インダノン、 50

- 2 - tert - ブチル - 4 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - tert - ブチル - 4 - イオド - 1 - インダノン、  
 2 - ベンジル - 4 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - アリル - 4 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - ビニル - 4 - トリフルオロメタンスルホンオキシ - 1 - インダノン、  
 2 - ( 2 - トリメチルシリルエチン - 1 - イル ) - 6 - ベンジル - 4 - クロロインダノン、  
 2 - ( ヘキシン - 1 - イル ) - 4 - トリフルオロメタンスルホンオキシ - 1 - インダノン、  
 2 - トリメチルシリル - 4 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - トリメチルシリルオキシ - 4 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - ジメチルアミノ - 4 - トリフルオロメタンスルホンオキシ - 1 - インダノン、  
 2 - N - ピロリジノ - 4 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - ジフェニルホスフィノ - 5 - イソプロピル - 4 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - メトキシ - 6 - アリル - 4 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 , 6 - ジメトキシ - 4 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - フェノキシ - 5 - ジメチルアミノ - 4 - トリフルオロメタンスルホンオキシ - 1 - インダノン、  
 2 - ( 2 - メトキシエチル ) - 4 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - ( 3 - クロロプロピル ) - 4 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 , 5 , 6 , 7 - テトラメチル - 4 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - フェニル - 5 - メトキシ - 4 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - ブチル - 5 - ベンジル - 6 - ブロモ - 4 - トリフルオロメタンスルホンオキシ - 1 - インダノン、  
 2 - トリメチルシリルオキシ - 7 - メトキシ - 5 - アリル - 4 - ジアゾニウム - 1 - インダノン テトラフルオロボラート、  
 2 - N - ピペリジノ - 7 - フルオロ - 5 , 4 - ジブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - イソプロピル - 7 - シクロヘキシル - 5 - メチル - 4 - トリメチルスタニル - 1 - インダノン、  
 2 , 5 - ジメトキシ - 7 - ブロモ - 6 - トリフルオロメチル - 4 - イオド - 1 - インダノン、  
 2 - エチル - 7 - ジメチルアミノ - 5 - トリメチルシリル - 4 - クロロインダノン、  
 2 - トリフルオロエトキシ - 7 - チオメトキシ - 6 - ブチル - 4 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - トリエチルシリル - 5 , 6 - ジフルオロ - 4 - メタンスルホンオキシ - 1 - インダノン、  
 2 , 5 - ジフェニル - 4 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 式 I I のインダノンを同様にして例示すれば以下の通りである。  
 2 - メチル - 7 - フェニル - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 1 - ナフチル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 6 - ( 2 - ナフチル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 2 - メチル - 1 - ナフチル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 4 - メチル - 1 - ナフチル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 4 - メトキシ - 1 - ナフチル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 6 - メトキシ - 2 - ナフチル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 4 - メチルフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 3 - メチルフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 2 - メチルフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 3 , 5 - ジメチルフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 2 , 3 - ジメチルフェニル ) - 1 - インダノン、

2 - メチル - 7 - ( 2 , 4 - ジメチルフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 2 , 5 - ジメチルフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 3 - ブチルフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 4 - t e r t - ブチルフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 4 - エチルフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 4 - イソプロピルフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 3 , 5 - ジ - t e r t - ブチルフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - メシチル - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 4 - ピフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 3 - ピフェニル ) - 1 - インダノン、	10
2 - メチル - 7 - ( 2 - ピフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 3 , 5 - ジフェニルフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 4 - スチリル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 3 - スチリル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 2 - スチリル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 9 - アントラセニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 9 - フェナントレニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 2 - ヒドロキシフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 3 - ヒドロキシフェニル ) - 1 - インダノン、	20
2 - メチル - 7 - ( 2 , 4 - ジヒドロキシフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 3 , 5 - ジヒドロキシフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 4 - メトキシフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 3 - メトキシフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 2 - メトキシフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 2 , 4 - ジメトキシフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 3 , 5 - ジメトキシフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 3 , 4 , 5 - トリメトキシフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 4 - フェノキシフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 3 , 4 - メチレンジオキシフェニル ) - 1 - インダノン、	30
2 - メチル - 7 - ( 4 - チオアニシル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 3 - チオアニシル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 4 - ニトロフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 3 - ニトロフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 2 - ニトロフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 4 - メチル - 3 - ニトロフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 4 - メトキシカルボニルフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 3 - メトキシカルボニルフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 2 - メトキシカルボニルフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 4 - カルボキシフェニル ) - 1 - インダノン、	40
2 - メチル - 7 - ( 2 - カルボキシフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 4 - ホルミルフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 4 - アセチルフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 4 - ピバロイルフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 4 - アミノフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 3 - アミノフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 2 - アミノフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 4 - ジメチルアミノフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 3 - ジメチルアミノフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 4 - ( 1 - ピロリジノ ) フェニル ) - 1 - インダノン、	50



- 2 - メチル - 7 - ( 4 - ヒドラジノフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 4 - シアノフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 3 - シアノフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 2 - シアノフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 4 - トリフルオロメトキシフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 4 - フルオロフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 4 - プロモフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 2 , 4 - ジフルオロフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 4 - クロロフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 3 , 5 - ジクロロフェニル ) - 1 - インダノン、 10  
 2 - メチル - 7 - ( 4 - トリフルオロメチルフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 3 - トリフルオロメチルフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 3 , 5 - ビス ( トリフルオロメチル ) フェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 2 , 4 - ビス ( トリフルオロメチル ) フェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 2 - フリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 3 - フリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 5 - メチル - 2 - フリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( ベンゾフリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 2 - チオフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 5 - メチル - 2 - チオフェニル ) - 1 - インダノン、 20  
 2 - メチル - 7 - ( 3 - チオフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 5 - イソブチル - 2 - チオフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( ベンゾチオフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( N - メチル - 2 - ピロリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( N - メチル - 3 - ピロリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 2 - ピリジル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 3 - ピリジル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 4 - ピリジル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 2 - ピリミジル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 2 - キノリル ) - 1 - インダノン、 30  
 2 - メチル - 7 - ( 3 - キノリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 4 - イソキノリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 2 - チアゾリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 2 - ベンゾチアゾリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 2 - N - メチルイミダゾリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 2 - N - メチルベンゾイミダゾリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 2 - オキサゾリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( N - メチルトリアゾリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ブチル - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - シクロヘキシル - 1 - インダノン、 40  
 2 - メチル - 7 - イソプロピル - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ベンジル - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( ヘキサ - 1 - エン - 6 - イル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( ヘキサ - 1 - エン - 1 - イル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ビニル - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 2 - トリメチルシリルエテン - 1 - イル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 2 - フェニルエチン - 1 - イル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 2 - t e r t - ブチルエチン - 1 - イル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - アリル - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 2 - トリメチルシリルエチン - 1 - イル ) - 1 - インダノン、 50

- 2 - メチル - 7 - ( 2 - フェニルエテン - 1 - イル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - トリメチルスタニル - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - トリブチルスタニル - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - トリフェニルスタニル - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( ボロン酸ピナコールエステル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( ボロン酸トリメチレングリコールエステル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( B - カテコールボラン ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ジフェニルホスフィノ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ジブチルホスフィノ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( メトキシフェニルメチルホスフィノ ) - 1 - インダノン、  
 2 - エチル - 7 - フェニル - 1 - インダノン、  
 2 - エチル - 7 - ( 4 - トリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - エチル - 7 - ナフチル - 1 - インダノン、  
 2 - エチル - 7 - ( 2 - フリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - エチル - 7 - シクロヘキシル - 1 - インダノン、  
 2 - エチル - 7 - ( 4 - t e r t - ブチルフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - n - プロピル - 7 - フェニル - 1 - インダノン、  
 2 - n - プロピル - 7 - ナフチル - 1 - インダノン、  
 2 - n - プロピル - 7 - ( 4 - t e r t - ブチルフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - n - プロピル - 7 - ( 4 - メチルフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - n - ブチル - 7 - フェニル - 1 - インダノン、  
 2 - n - ブチル - 7 - ナフチル - 1 - インダノン、  
 2 - n - ブチル - 7 - ( 4 - t e r t - ブチルフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - n - ブチル - 7 - ( 4 - メチルフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - イソプロピル - 7 - ( 2 - ピリジル ) - 1 - インダノン、  
 2 - イソプロピル - 7 - フェニル - 1 - インダノン、  
 2 - イソプロピル - 7 - ナフチル - 1 - インダノン、  
 2 - イソブチル - 7 - フェニル - 1 - インダノン、  
 2 - イソブチル - 7 - ナフチル - 1 - インダノン、  
 2 - シクロヘキシル - 7 - フェニル - 1 - インダノン、  
 2 - トリフルオロメチル - 7 - フェニル - 1 - インダノン、  
 2 - トリフルオロメチル - 7 - ( 4 - トリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - トリフルオロメチル - 7 - ナフチル - 1 - インダノン、  
 2 - トリフルオロメチル - 7 - ( 4 - メトキシフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - トリフルオロメチル - 7 - ( 3 , 5 - ピス ( トリフルオロメチル ) フェニル ) - 1 -  
 インダノン、  
 2 , 4 - ジメチル - 7 - フェニル - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - メトキシ - 7 - フェニル - 1 - インダノン、  
 2 , 6 - ジメチル - 7 - フェニル - 1 - インダノン、  
 2 , 5 - ジメチル - 7 - フェニル - 1 - インダノン、  
 2 , 5 - ジメチル - 7 - p - トリル - 1 - インダノン、  
 2 , 5 - ジメチル - 7 - ( 2 - チオフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 , 4 - メチル - 7 - ナフチル - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 5 - フェニル - 7 - ナフチル - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 5 , 7 - ジフェニル - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 4 - フルオロフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 5 - ジフェニルホスフィノ - 7 - ( 4 - ニトロフェニル ) - 1 - インダノン  
 、  
 2 - メチル - 5 - クロロ - 7 - フェニル - 1 - インダノン、  
 2 , 6 - ジメチル - 7 - ( 4 - メトキシフェニル ) - 1 - インダノン、

- 2 - エチル - 4 - メチル - 7 - ( 3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル ) - 1 - インダノン、
- 2 - エチル - 5 - ビニル - 7 - ( 2 - フリル ) - 1 - インダノン、
- 2 - イソプロピル - 5 - トリフルオロメチル - 7 - フェニル - 1 - インダノン、
- 2 - シクロヘキシル - 5 - メチル - 7 - ( 2 - ピリジル ) - 1 - インダノン、
- 2 - トリフルオロメチル - 4 - ブチル - 7 - ナフチル - 1 - インダノン、
- 2 , 5 - トリフルオロメチル - 7 - ブチル - 1 - インダノン、
- 2 - トリメチルシリル - 5 - イソプロピル - 7 - ( ボロン酸ピナコールエステル ) - 1 - インダノン、
- 2 - ジメチルアミノ - 6 - シクロヘキシル - 7 - トリメチルスタニル - 1 - インダノン、 10
- 2 , 4 , 5 , 6 - テトラメチル - 7 - フェニル - 1 - インダノン、
- 2 - メチル - 4 - フェニル - 5 - メトキシ - 7 - ナフチル - 1 - インダノン、
- 2 - ブチル - 5 - ベンジル - 6 - プロモ - 7 - ( 4 - メトキシフェニル ) - 1 - インダノン、
- 2 - トリメチルシリルオキシ - 4 - メトキシ - 5 - アリル - 7 - ( 2 - ピリジル ) - 1 - インダノン、
- 2 - N - ビペリジノ - 4 - フルオロ - 5 , 7 - ジフェニル - 1 - インダノン、
- 2 - イソプロピル - 4 - シクロヘキシル - 5 - メチル - 7 - トリメチルスタニル - 1 - インダノン、
- 2 , 5 - ジメトキシ - 4 - プロモ - 6 - トリフルオロメチル - 7 - フリル - 1 - インダノン、 20
- 2 - エチル - 5 - トリメチルシリル - 7 - ( 2 - t e r t - ブチルエチン - 1 - イル ) - 1 - インダノン、
- 2 - トリフルオロエトキシ - 4 - チオメトキシ - 6 - ブチル - 7 - ビニル - 1 - インダノン、
- 2 - トリエチルシリル - 5 , 6 - ジフルオロ - 7 - ( 3 - シアノフェニル ) - 1 - インダノン、
- 2 , 5 - ジフェニル - 7 - フルオロ - 1 - インダノン、
- 式 I I a のインダノンを同様にして例示すれば以下の通りである。
- 2 - メチル - 4 - フェニル - 1 - インダノン、 30
- 2 - メチル - 4 - ( 1 - ナフチル ) - 1 - インダノン、
- 2 - メチル - 4 - ( 2 - ナフチル ) - 1 - インダノン、
- 2 - メチル - 4 - ( 2 - メチル - 1 - ナフチル ) - 1 - インダノン、
- 2 - メチル - 4 - ( 4 - メチル - 1 - ナフチル ) - 1 - インダノン、
- 2 - メチル - 4 - ( 4 - メトキシ - 1 - ナフチル ) - 1 - インダノン、
- 2 - メチル - 4 - ( 6 - メトキシ - 2 - ナフチル ) - 1 - インダノン、
- 2 - メチル - 4 - ( 4 - メチルフェニル ) - 1 - インダノン、
- 2 - メチル - 4 - ( 3 - メチルフェニル ) - 1 - インダノン、
- 2 - メチル - 4 - ( 2 - メチルフェニル ) - 1 - インダノン、
- 2 - メチル - 4 - ( 3 , 5 - ジメチルフェニル ) - 1 - インダノン、 40
- 2 - メチル - 4 - ( 2 , 3 - ジメチルフェニル ) - 1 - インダノン、
- 2 - メチル - 4 - ( 2 , 4 - ジメチルフェニル ) - 1 - インダノン、
- 2 - メチル - 4 - ( 2 , 5 - ジメチルフェニル ) - 1 - インダノン、
- 2 - メチル - 4 - ( 3 - ブチルフェニル ) - 1 - インダノン、
- 2 - メチル - 4 - ( 4 - t e r t - ブチルフェニル ) - 1 - インダノン、
- 2 - メチル - 4 - ( 3 , 5 - ジ - t e r t - ブチルフェニル ) - 1 - インダノン、
- 2 - メチル - 4 - メシチル - 1 - インダノン、
- 2 - メチル - 4 - ( 4 - ビフェニル ) - 1 - インダノン、
- 2 - メチル - 4 - ( 3 - ビフェニル ) - 1 - インダノン、
- 2 - メチル - 4 - ( 2 - ビフェニル ) - 1 - インダノン、 50

2 - メチル - 4 - ( 3 , 5 - ジフェニルフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 4 - スチリル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 3 - スチリル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 2 - スチリル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 9 - アントラセニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 9 - フェナントレニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 2 - ヒドロキシフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 2 , 4 - ジヒドロキシフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 3 , 5 - ジヒドロキシフェニル ) - 1 - インダノン、	10
2 - メチル - 4 - ( 4 - メトキシフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 3 - メトキシフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 2 - メトキシフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 2 , 4 - ジメトキシフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 3 , 5 - ジメトキシフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 3 , 4 , 5 - トリメトキシフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 4 - フェノキシフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 3 , 4 - メチレンジオキシフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 4 - チオアニシル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 3 - チオアニシル ) - 1 - インダノン、	20
2 - メチル - 4 - ( 4 - ニトロフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 3 - ニトロフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 2 - ニトロフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 4 - メチル - 3 - ニトロフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 4 - メトキシカルボニルフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 3 - メトキシカルボニルフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 2 - メトキシカルボニルフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 4 - カルボキシフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 2 - カルボキシフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 4 - ホルミルフェニル ) - 1 - インダノン、	30
2 - メチル - 4 - ( 4 - アセチルフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 4 - ピバロイルフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 4 - アミノフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 3 - アミノフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 2 - アミノフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 4 - ジメチルアミノフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 3 - ジメチルアミノフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 4 - ( 1 - ピロリジノ ) フェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 4 - ヒドラジノフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 4 - シアノフェニル ) - 1 - インダノン、	40
2 - メチル - 4 - ( 3 - シアノフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 2 - シアノフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 4 - トリフルオロメトキシフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 4 - フルオロフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 4 - プロモフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 2 , 4 - ジフルオロフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 4 - クロロフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 3 , 5 - ジクロロフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 4 - トリフルオロメチルフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 4 - ( 3 - トリフルオロメチルフェニル ) - 1 - インダノン、	50

- 2 - メチル - 4 - ( 3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ( 2 , 4 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ( 2 - フリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ( 3 - フリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ( 5 - メチル - 2 - フリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ( ベンゾフリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ( 2 - チオフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ( 5 - メチル - 2 - チオフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ( 3 - チオフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ( 5 - イソブチル - 2 - チオフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ( ベンゾチオフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ( N - メチル - 2 - ピロリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ( N - メチル - 3 - ピロリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ( 2 - ピリジル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ( 3 - ピリジル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ( 4 - ピリジル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ( 2 - ピリミジル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ( 2 - キノリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ( 3 - キノリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ( 4 - イソキノリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ( 2 - チアゾリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ( 2 - ベンゾチアゾリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ( 2 - N - メチルイミダゾリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ( 2 - N - メチルベンゾイミダゾリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ( 2 - オキサゾリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ( N - メチルトリアゾリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ブチル - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - シクロヘキシル - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - イソプロピル - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ベンジル - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ( ヘキサ - 1 - エン - 6 - イル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ( ヘキサ - 1 - エン - 1 - イル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ビニル - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ( 2 - トリメチルシリルエテン - 1 - イル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ( 2 - フェニルエチン - 1 - イル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ( 2 - t e r t - ブチルエチン - 1 - イル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - アリル - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ( 2 - トリメチルシリルエチン - 1 - イル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ( 2 - フェニルエテン - 1 - イル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - トリメチルスタニル - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - トリブチルスタニル - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - トリフェニルスタニル - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ( ボロン酸ピナコールエステル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ( ボロン酸トリメチレングリコールエステル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ( B - カテコールボラン ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ジフェニルホスフィノ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ジブチルホスフィノ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ( メトキシフェニル - メチル - ホスフィノ ) - 1 - インダノン、  
 2 - エチル - 4 - フェニル - 1 - インダノン、  
 2 - エチル - 4 - ( 4 - トリル ) - 1 - インダノン、

- 2 - エチル - 4 - ナフチル - 1 - インダノン、  
 2 - エチル - 4 - ( 2 - フリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - エチル - 4 - シクロヘキシル - 1 - インダノン、  
 2 - エチル - 4 - ブチル - 1 - インダノン、  
 2 - n - プロピル - 4 - フェニル - 1 - インダノン、  
 2 - n - プロピル - 4 - ナフチル - 1 - インダノン、  
 2 - n - プロピル - 7 - ( 4 - t e r t - ブチルフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - n - プロピル - 7 - ( 4 - メチルフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - n - ブチル - 7 - フェニル - 1 - インダノン、  
 2 - n - ブチル - 7 - ナフチル - 1 - インダノン、  
 2 - n - ブチル - 7 - ( 4 - t e r t - ブチルフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - n - ブチル - 7 - ( 4 - メチルフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - イソプロピル - 4 - ( 2 - ピリジル ) - 1 - インダノン、  
 2 - イソプロピル - 4 - フェニル - 1 - インダノン、  
 2 - イソプロピル - 4 - ナフチル - 1 - インダノン、  
 2 - イソブチル - 4 - フェニル - 1 - インダノン、  
 2 - イソブチル - 4 - ナフチル - 1 - インダノン、  
 2 - シクロヘキシル - 4 - フェニル - 1 - インダノン、  
 2 - トリフルオロメチル - 4 - フェニル - 1 - インダノン、  
 2 - トリフルオロメチル - 4 - ( 4 - トリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - トリフルオロメチル - 4 - ナフチル - 1 - インダノン、  
 2 - トリフルオロメチル - 4 - ( 4 - メトキシフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - トリフルオロメチル - 4 - ( 3 , 5 - ビス ( トリフルオロメチル ) フェニル ) - 1 -  
 インダノン、  
 2 , 7 - ジメチル - 4 - フェニル - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - メトキシ - 4 - フェニル - 1 - インダノン、  
 2 , 6 - ジメチル - 4 - フェニル - 1 - インダノン、  
 2 , 5 - ジメチル - 4 - フェニル - 1 - インダノン、  
 2 , 5 - ジメチル - 4 - p - トリル - 1 - インダノン、  
 2 , 5 - ジメチル - 4 - ( 2 - チオフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 , 7 - メチル - 4 - ナフチル - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 5 - フェニル - 4 - ナフチル - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 5 , 4 - ジフェニル - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 4 - ( 4 - フルオロフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 5 - ジフェニルホスフィノ - 4 - ( 4 - ニトロフェニル ) - 1 - インダノン  
 、  
 2 - メチル - 5 - クロロ - 4 - フェニル - 1 - インダノン、  
 2 , 6 - ジメチル - 4 - ( 4 - メトキシフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - エチル - 7 - メチル - 4 - ( 3 , 5 - ビス ( トリフルオロメチル ) フェニル ) - 1 -  
 インダノン、  
 2 - エチル - 5 - ビニル - 4 - ( 2 - フリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - イソプロピル - 5 - トリフルオロメチル - 4 - フェニル - 1 - インダノン、  
 2 - シクロヘキシル - 5 - メチル - 4 - ( 2 - ピリジル ) - 1 - インダノン、  
 2 - トリフルオロメチル - 7 - ブチル - 4 - ナフチル - 1 - インダノン、  
 2 , 5 - トリフルオロメチル - 4 - ブチル - 1 - インダノン、  
 2 - トリメチルシリル - 5 - イソプロピル - 4 - ( ボロン酸ピナコールエステル ) - 1 -  
 インダノン、  
 2 - ジメチルアミノ - 6 - シクロヘキシル - 4 - トリメチルスタニル - 1 - インダノン、  
 2 , 5 , 6 , 7 - テトラメチル - 4 - フェニル - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - フェニル - 5 - メトキシ - 4 - ナフチル - 1 - インダノン、

10

20

30

40

50

2 - ブチル - 5 - ベンジル - 6 - ブロモ - 4 - ( 4 - メトキシフェニル ) - 1 - インダノン、

2 - トリメチルシリルオキシ - 7 - メトキシ - 5 - アリル - 4 - ( 2 - ピリジル ) - 1 - インダノン、

2 - N - ビペリジノ - 7 - フルオロ - 5 , 4 - ジフェニル - 1 - インダノン、

2 - イソプロピル - 7 - シクロヘキシル - 5 - メチル - 4 - トリメチルスタニル - 1 - インダノン、

2 , 5 - ジメトキシ - 7 - ブロモ - 6 - トリフルオロメチル - 4 - フリル - 1 - インダノン、

2 - トリフルオロエトキシ - 7 - チオメトキシ - 6 - ブチル - 4 - ビニル - 1 - インダノン、

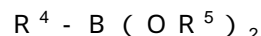
2 - トリエチルシリル - 5 , 6 - ジフルオロ - 4 - ( 3 - シアノフェニル ) - 1 - インダノン、

2 , 5 - ジフェニル - 7 - フルオロ - 1 - インダノン、

本発明により、少なくとも一種のインダノン I または I a を、少なくとも一種のカップリング組成分と反応させることにより式 I I、I I a のインダノンが形成される。この方法において、カップリング組成分は、基  $R^3$  を導入する作用を果たす。カップリング組成分は、また X に関して上述した意味する単一もしくは複数の基  $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$  を、 $R^3$  につき上述した意味を有する  $Y^4$ 、 $Y^5$ 、 $Y^6$  に転化することもできる。

このカップリング組成分としては、元素周期表の 13 ~ 17 族元素を含有する化合物を使用するのが好ましい。これは硼素、炭素、珪素、ゲルマニウム、錫、隣、弗素、ことに硼素、炭素、珪素、錫または隣を含有する化合物であるのが好ましい。

硼素含有カップリング組成分としては、例えば式



で表わされる硼酸、硼酸エステルであって、

この  $R^4$  が炭素原子数 1 から 40 の基、例えば、置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $NR^2_2$  -、 $PR^2_2$  -、 $-SiR^2_3$  または  $-OSiR^2_3$  を持っていてよい直鎖、分岐もしくは環式  $C_1 - C_{20}$  アルキル、置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $NR^2_2$  -、 $NH_2$ 、 $-N_2H_3$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $CO_2R^2$ 、 $CO_2R^2_4$ 、 $CHO$ 、 $PR^2_2$  -、 $-SiR^2_3$  または  $-OSiR^2_3$  を持っていてよい  $C_6 - C_{22}$  アリール、アルキル部分が置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $NR^2_2$  -、 $PR^2_2$  -、 $-SiR^2_3$  または  $-OSiR^2_3$  を持っていてよく、アリール部分が置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $NR^2_2$  -、 $NH_2$ 、 $-N_2H_3$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $CO_2R^2$ 、 $CO_2R^2_4$ 、 $CHO$ 、 $PR^2_2$  -、 $-SiR^2_3$  または  $-OSiR^2_3$  を持っていてよい  $C_7 - C_{15}$  アルキルアリールまたは  $C_7 - C_{15}$  アリールアルキル、置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $NR^2_2$  -、 $PR^2_2$  -、 $-SiR^2_3$  または  $-OSiR^2_3$  を持っていてよい  $C_2 - C_{10}$  アルケニル、置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $NR^2_2$  -、 $PR^2_2$  -、 $-SiR^2_3$  または  $-OSiR^2_3$  を持っていてよい  $C_2 - C_{10}$  アルキニル、置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $NR^2_2$  -、 $PR^2_2$  -、 $-SiR^2_3$  または  $-OSiR^2_3$  を持っていてよい  $C_8 - C_{12}$  アリールアルケニル、あるいは置換基として  $C_1 - C_{20}$  基またはヘテロ原子を有する  $C_1 - C_{20}$  ヘテロ環式基を意味し、

2 個の  $R^5$  が相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素、置換基として  $C_1 - C_{20}$  アルキルまたは  $C_6 - C_{14}$  アリールのような直鎖、分岐または環式  $C_1 - C_{40}$  基を意味するか、あるいは両者合体して 1 個の環式基を形成する場合の化合物である。あるいは上述した硼酸、硼酸エステルの縮合生成物も好ましい。

さらに他の好ましい硼素含有カップリング組成分は、例えば式  $R^6 - B(R^7)_2$  で表わされ、 $R^6$  が置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、 $OR^2$ 、 $SR$

10

20

30

40

50

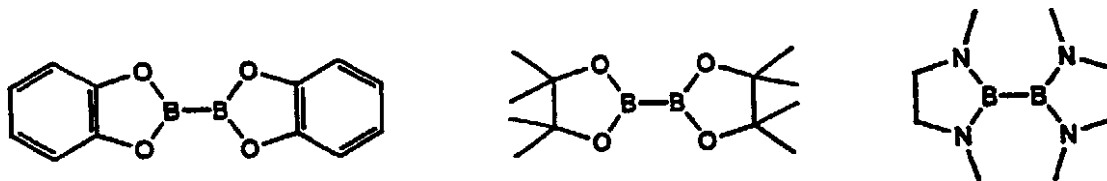
$^2$ 、 $\text{NR}^2_2$ -、 $\text{NH}_2$ 、 $-\text{N}_2\text{H}_3$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{CN}$ 、 $\text{CO}_2\text{R}^2$ 、 $\text{CO}_2\text{R}^2_4$ 、 $\text{CHO}$ 、 $\text{PR}^2_2$ -、 $-\text{SiR}^2_3$ または $-\text{OSiR}^2_3$ を持っていてもよい直鎖、分岐または環式の $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ アルキル基または $\text{C}_6$ - $\text{C}_{14}$ アリール基を意味し、 $\text{R}^7$ が相互に同じでも異なってもよく、それぞれハロゲン、炭素原子数1から40の直鎖、分岐または環式基、例えば $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ アルキルまたは $\text{C}_6$ - $\text{C}_{14}$ アリールを意味するか、または2個の $\text{R}^7$ が合体して環式基を形成するボランである。

また、下式



10

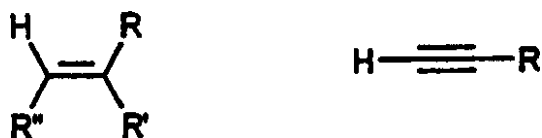
で表わされるジボラン、ことに式中の $\text{R}^5$ が上述した意味を有する場合のジボラン、ことに下式



で表わされるジボランも好ましい。

20

硼素含有カップリング組成分として、具体的にはアルケン、アルキンが挙げられる。ことに下式



のアルケン、アルキンが好ましい。ただし、上記 $\text{R}$ 、 $\text{R}'$ 、 $\text{R}''$ は相互に同じでも異なってもよく、それぞれ、 $\text{H}$ あるいは $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ アルキルを意味し、その $\text{CH}_2$ の1個もしくは複数個が同じもしくは異なる $\text{O}$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{NR}^2$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{OC}=\text{O}-$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{O}$ 、 $-\text{CONR}^2$ 、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{14}$ アリーレン、 $-\text{CH}_2=\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}-\text{C}-$ または $\text{SiR}^2$ で代替されていてもよく、 $\text{R}$ の1個もしくは複数個が同じもしくは異なる $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ アルキル、 $\text{OH}$ 、 $\text{SiR}^2_3$ 、ハロゲン、 $-\text{C}-\text{N}-$ 、 $-\text{N}_3$ 、 $\text{NR}^2_2$ 、 $\text{COOH}$ 、 $-\text{COR}^2$ または $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^2$ で置換されていてもよく、あるいはこの $\text{R}$ 、 $\text{R}'$ 、 $\text{R}''$ が単一もしくは複数の環を形成してもよい。なお $\text{R}^2$ は式Iにつき上述した意味を有する。

30

極めて好ましいアルケン、アルキンは、上記式中の $\text{R}$ 、 $\text{R}'$ が相互に同じでも異なってもよく、それぞれ $\text{H}$ または $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ アルキルを意味し、その $\text{CH}_2$ 基の1個もしくは2個が、同じもしくは異なる $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $\text{CONR}^2$ またはフェニレンで置換されていてもよく、 $\text{R}$ の1から3個の $\text{H}$ が、同じもしくは異なる $\text{SiR}^2_3$ 、 $\text{OH}$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{CN}$ または $\text{CO}_2\text{R}^2$ で置換されていてもよく、 $\text{R}$ が $\text{H}$ であり、 $\text{R}^2$ が上述した意味を有する場合のアルケン、アルキンである。

40

また珪素含有カップリング組成分の例としては、式 $\text{R}^4-\text{Si}(\text{R}^7)_3$ で表わされ、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^7$ が上述した意味を有する場合の化合物が挙げられる。

磷含有カップリング組成分の例としては、カチオンが元素周期表1~3族の元素、ことに過アルキル化アンモニウム、スルホニウム、アミドスルホニウム、ホスホニウム、アミドホスホニウムまたはグアニジウムカチオンである塩化物塩が挙げられる。

限定的にはではないが、上述したカップリング組成分の具体例としては以下の化合物が挙げられる。すなわち、

上述のボロン酸(boronic acid)、ボロン酸エステル(boronic ester)としては、

フェニルボロン酸、

50



p - トリルボロン酸、	
m - トリルボロン酸、	
o - トリルボロン酸、	
2 , 3 - ジメチルフェニルボロン酸、	
2 , 4 - ジメチルフェニルボロン酸、	
2 , 6 - ジメチルフェニルボロン酸、	
3 , 5 - ジメチルフェニルボロン酸、	
メシチルボロン酸、	
テトラメチルフェニルボロン酸、	
ブチルフェニルボロン酸、	10
4 - t e r t - ブチルフェニルボロン酸、	
4 - エチルフェニルボロン酸、	
t e r t - ブチルフェニルボロン酸、	
イソプロピルフェニルボロン酸、	
シクロヘキシルフェニルボロン酸、	
4 - ( ヘキサ - 5 - エン - 1 - イル ) フェニルボロン酸、	
トリイソプロピルシリルフェニルボロン酸、	
p - メトキシフェニルボロン酸、	
m - メトキシフェニルボロン酸、	
o - メトキシフェニルボロン酸、	20
2 , 4 - ジメトキシフェニルボロン酸、	
2 , 5 - ジメトキシフェニルボロン酸、	
3 , 5 - ジメトキシフェニルボロン酸、	
2 , 3 , 4 - トリメトキシフェニルボロン酸、	
2 , 4 , 6 - トリメトキシフェニルボロン酸、	
3 , 4 , 5 - トリメトキシフェニルボロン酸、	
p - フェノキシフェニルボロン酸、	
p - エトキシフェニルボロン酸、	
2 - ( 3 - フェニルボロン酸 ) - 1 , 3 - ジオキソラン、	
3 , 4 - ( メチレンジオキシ ) フェニルボロン酸、	30
3 , 4 - ( イソプロピリレンジオキシ ) フェニルボロン酸、	
p - チオアニシルボロン酸、	
m - チオアニシルボロン酸、	
o - チオアニシルボロン酸、	
p - ニトロフェニルボロン酸、	
o - ニトロフェニルボロン酸、	
m - ニトロフェニルボロン酸、	
3 - ニトロ - 4 - メチルフェニルボロン酸、	
3 - ニトロ - 4 - ブロモフェニルボロン酸、	
4 - ( メトキシカルボニル ) フェニルボロン酸、	40
3 - ( メトキシカルボニル ) フェニルボロン酸、	
2 - ( メトキシカルボニル ) フェニルボロン酸、	
4 - カルボキシフェニルボロン酸、	
3 - カルボキシフェニルボロン酸、	
2 - カルボキシフェニルボロン酸、	
ホルミルフェニルボロン酸、	
アセチルフェニルボロン酸、	
ピバロイルフェニルボロン酸、	
o - フルオロフェニルボロン酸、	
m - フルオロフェニルボロン酸、	50

p - フルオロフェニルボロン酸、	
2, 3 - ジフルオロフェニルボロン酸、	
2, 4 - ジフルオロフェニルボロン酸、	
3, 5 - ジフルオロフェニルボロン酸、	
2, 3, 4 - トリフルオロフェニルボロン酸、	
2, 4, 6 - トリフルオロフェニルボロン酸、	
テトラフルオロフェニルボロン酸、	
ペンタフルオロフェニルボロン酸、	
o - クロロフェニルボロン酸、	
m - クロロフェニルボロン酸、	10
p - クロロフェニルボロン酸、	
3, 5 - ジクロロフェニルボロン酸、	
2, 4, 6 - トリクロロフェニルボロン酸、	
p - ブロモフェニルボロン酸、	
p - トリフルオロメチルフェニルボロン酸、	
m - トリフルオロメチルボロン酸、	
o - トリフルオロメチルボロン酸、	
2, 6 - ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸、	
3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸、	
p - トリフルオロメチルテトラフルオロフェニルボロン酸、	20
トリフルオロメトキシフェニルボロン酸、	
o - シアノフェニルボロン酸、	
m - シアノフェニルボロン酸、	
p - シアノフェニルボロン酸、	
テトラフルオロシアノフェニルボロン酸、	
m - アミノフェニルボロン酸、	
p - アミノフェニルボロン酸、	
テトラフルオロ - 4 - アミノフェニルボロン酸、	
3 - アミノ - 4 - メチルフェニルボロン酸、	
p - ジメチルアミノフェニルボロン酸、	30
m - ジメチルアミノフェニルボロン酸、	
o - ジメチルアミノフェニルボロン酸、	
ヒドラジルフェニルボロン酸、	
p - ヒドロキシフェニルボロン酸、	
m - ヒドロキシフェニルボロン酸、	
o - ヒドロキシフェニルボロン酸、	
3 - ヒドロキシ - 4 - フェニルボロン酸、	
2, 4 - ジヒドロキシフェニルボロン酸、	
3, 5 - ジヒドロキシフェニルボロン酸、	
1 - ナフチルボロン酸、	40
2 - ナフチルボロン酸、	
2 - メチル - 1 - ナフチルボロン酸、	
4 - メチル - 1 - ナフチルボロン酸、	
4 - メトキシ - 1 - ナフチルボロン酸、	
6 - メトキシ - 2 - ナフチルボロン酸、	
2 - ビフェニルボロン酸、	
3 - ビフェニルボロン酸、	
4 - ビフェニルボロン酸、	
3, 5 - ジフェニルフェニルボロン酸、	
p - スチリルボロン酸、	50

m - スチリルボロン酸、	
o - スチリルボロン酸、	
9 - アントラセンボロン酸、	
9 - フェナンスレンボロン酸、	
2 - フランボロン酸、	
3 - フランボロン酸、	
5 - メチル - 2 - フランボロン酸、	
ベンゾフランボロン酸、	
2 - チオフェンボロン酸、	
3 - チオフェンボロン酸、	10
5 - メチル - 2 - チオフェンボロン酸、	
ベンゾチオフェンボロン酸、	
N - メチル - 2 - ピロルボロン酸、	
N - メチル - 3 - ピロルボロン酸、	
2 - ピリジンボロン酸、	
3 - ピリジンボロン酸、	
4 - ピリジンボロン酸、	
ピリミジンボロン酸、	
2 - キノリンボロン酸、	
3 - キノリンボロン酸、	20
4 - イソキノリンボロン酸、	
テトラフルオロピリジンボロン酸、	
ビニルボロン酸、	
ブタ - 2 - エン - 2 - イルボロン酸、	
ヘキシルボロン酸、	
シクロヘキセニルボロン酸、	
2 - フェニルエチニルボロン酸、	
6 - メトキシヘキサ - 1 - エン - 1 - ボロン酸、	
アリルボロン酸、	
ベンジルボロン酸、	30
p - メトキシベンジルボロン酸、	
エチニルボロン酸、	
2 - トリメチルシリルエチニルボロン酸、	
2 - フェニルエチニルボロン酸、	
ヘキサ - 1 - エン - 1 - ボロン酸、	
t e r t - ブチルアセチレンボロン酸、	
n - ブチルボロン酸、	
シクロヘキシルボロン酸、	
イソプロピルボロン酸、	
フェニルボロン酸ジメチルエステル、	40
フェニルボロン酸ジエチルエステル、	
フェニルボロン酸ジブチルエステル、	
フェニルボロン酸ジイソプロピルエステル、	
フェニルボロン酸ジシクロヘキシルエステル、	
フェニルボロン酸ジ - t e r t - ブチルエステル、	
フェニルボロン酸ジフェニルエステル、	
p - トリルボロン酸ジメチルエステル、	
p - トリルボロン酸ジエチルエステル、	
p - トリルボロン酸ジイソプロピルエステル、	
3 , 5 - ジメチルフェニルボロン酸ジブチルエステル、	50

3 , 5 - ビス ( トリフルオロメチル ) フェニルボロン酸メチルエステル、	
1 - ナフチルボロン酸ジメチルエステル、	
1 - ナフチルボロン酸ジエチルエステル、	
1 - ナフチルボロン酸ジブチルエステル、	
1 - ナフチルボロン酸ジイソプロピルエステル、	
1 - ナフチルボロン酸ジフェニルエステル、	
2 - ナフチルボロン酸ジメチルエステル、	
2 - ナフチルボロン酸ジイソプロピルエステル、	
2 - フランボロン酸ジメチルエステル、	
3 - フランボロン酸ジイソプロピルエステル、	10
2 - チオフェンボロン酸ジメチルエステル、	
n - メチルピロル - 2 - ボロン酸ジイソプロピルエステル、	
ピリジンボロン酸ジメチルエステル、	
ピリジンボロン酸ジイソプロピルエステル、	
B - n - ブチルカテコールボラン	
B - ( 1 - ヘキシル ) カテコールボラン、	
B - シクロヘキシルカテコールボラン、	
B - フェニルカテコールボラン、	
B - ( 1 - ナフチル ) カテコールボラン、	
B - ( 2 - ナフチル ) カテコールボラン、	20
B - エチニルカテコールボラン、	
B - ( 2 - トリメチルシリルエチニル ) カテコールボラン、	
B - ( 2 - フェニルエチニル ) カテコールボラン、	
B - ( ヘキサ - 1 - イン - 1 - イル ) カテコールボラン、	
B - ( t e r t - ブチルエチニル ) カテコールボラン、	
フェニルボロン酸ピナコールエステル、	
フェニルボロン酸シクロヘキサンジオール、	
フェニルボロン酸トリメチレングリコールエステル、	
フェニルボロン酸グリコールエステル、	
フェニルボロン酸 2 , 2 - ジメチルプロパンジオールエステル、	30
1 - ナフチルボロン酸シクロヘキサンジオールエステル、	
1 - ナフチルボロン酸トリメチレングリコールエステル、	
1 - ナフチルボロン酸ピナコールエステル、	
1 - ナフチルボロン酸グリコールエステル、	
2 - ナフチルボロン酸トリメチレングリコールエステル、	
2 - ナフチルボロン酸ピナコールエステル、	
メトキシフェニルボロン酸ジメチルエステル、	
アミノフェニルボロン酸トリブチルエステル、	
ニトロフェニルボロン酸ピナコールエステル、	
フルオロフェニルボロン酸トリメチレングリコールエステル、	40
クロロフェニルボロン酸ジイソプロピルエステル、	
プロモフェニルボロン酸ピナコールエステル、	
シアノフェニルボロン酸ピナコールエステル、	
4 - ( メトキシカルボニル ) フェニルボロン酸ピナコールエステル、	
4 - ( メトキシカルボニル ) フェニルボロン酸トリメチレングリコールエステル、	
ビニルボロン酸ジメチルエステル、	
B - ビニルカテコールボラン、	
ビニルボロン酸トリメチレングリコールエステル、	
ヘキサ - 1 - エン - 1 - イルボロン酸ジイソプロピルエステル、	
B - ヘキセニルカテコールボラン、	50

シクロヘキセニルボロン酸ジエチルエステル、  
 B - シクロヘキセニルカテコールボラン、  
 2 - フェニルエチニルボロン酸ジフェニルエステル、  
 2 - フェニルエチニルカテコールボラン、  
 6 - メトキシヘキサ - 1 - エン - 1 - ボロン酸ジメチルエステル、  
 アリルボロン酸ジイソプロピルエステル、  
 アリルボロン酸ピナコールエステル、  
 アリルカテコールボラン、  
 ベンジルボロン酸ジイソプロピルエステル、  
 p - メトキシベンジルボロン酸トリメチレングリコールエステル、  
 エチニルボロン酸ジイソプロピルエステル、  
 2 - トリメチルシリルエチニルボロン酸ジイソプロピルエステル、  
 2 - トリメチルシリルエチニルボロン酸トリメチレングリコールエステル、  
 2 - フェニルエチニルボロン酸ピナコールエステル、  
 2 - フェニルエチニルボロン酸ジイソプロピルエステル、  
 ヘキサ - 1 - イン - 1 - ボロン酸ジイソプロピルエステル、  
 ヘキサ - 1 - イン - 1 - ボロン酸ジブチルエステル、  
 t e r t - ブチルアセチレンボロン酸ジイソプロピルエステル、  
 t e r t - ブチルアセチレンボロン酸ピナコールエステル、  
 n - ブチルボロン酸ジメチルエステル、  
 n - ブチルボロン酸ジイソプロピルエステル、  
 B - n - ブチルカテコールボラン、  
 n - ブチルボロン酸トリメチレングリコールエステル、  
 n - ブチルボロン酸ピナコールエステル、  
 シクロヘキシルボロン酸ジメチルエステル、  
 B - シクロヘキシルカテコールボラン、  
 シクロヘキシルボロン酸トリメチレングリコールエステル、  
 イソプロピルボロン酸ジエチルエステル、  
 B - イソプロピルカテコールボラン、  
 イソプロピルボロン酸ピナコールエステル。  
 上述のボランとしては、  
 B - n - ブチル - 9 - ボラビシクロ [ 3 . 3 . 1 ] ノナン = B - n - ブチル - 9 - B B N  
 、  
 B - イソアミル - 9 - B B N、  
 B - ( ヘキサ - 1 - エン - 1 - イル ) - 9 - B B N、  
 B - ビニル - 9 - B B N、  
 B - シクロヘキシル - 9 - B B N、  
 B - ( 2 - トリメチルシリルエテン - 1 - イル ) - 9 - B B N、  
 B - フェニル - 9 - B B N、  
 B - ( 1 - ナフチル ) - 9 - B B N、  
 B - ( 2 - ナフチル ) - 9 - B B N、  
 B - ( 3 , 5 - ビス ( トリフルオロメチル ) フェニル ) - 9 - B B N、  
 B - ( 2 - フェニルエチン - 1 - イル ) - 9 - B B N、  
 B - ( 2 - フェニルエテン - 1 - イル ) - 9 - B B N、  
 B - ベンジル - 9 - B B N、  
 B - アリル - 9 - B B N、  
 エチルジシアミルボラン、  
 n - ブチルジシアミルボラン、  
 アミルジシアミルボラン、  
 シクロヘキシルジシアミルボラン、

10

20

30

40

50

ビニルジシアミルボラン、	
ヘキサ - 1 - エン - 1 - イルジシアミルボラン、	
2 - フェニルエテン - 1 - イルジシアミルボラン、	
2 - トリメチルシリルエテン - 1 - イルジシアミルボラン、	
フェニルジシアミルボラン、	
ナフチルジシアミルボラン、	
ベンジルジシアミルボラン、	
2 - トリメチルシリルエチン - 1 - イルジシアミルボラン、	
トリブチルボラン、	
シクロヘキシルジブチルボラン、	10
ビニルジブチルボラン、	
ヘキサ - 1 - エン - 1 - イルジブチルボラン、	
2 - フェニルエテン - 1 - イルジブチルボラン、	
2 - トリメチルシリルエテン - 1 - イルジブチルボラン、	
フェニルジブチルボラン、	
ナフチルジブチルボラン、	
ベンジルジブチルボラン、	
2 - トリメチルシリルエチン - 1 - イルジブチルボラン、	
エチルジシクロヘキシルボラン、	
n - ブチルジシクロヘキシルボラン、	20
アミルジシクロヘキシルボラン、	
ビニルジシクロヘキシルボラン、	
ヘキサ - 1 - エン - 1 - イルジシクロヘキシルボラン、	
2 - フェニルエテン - 1 - イルジシクロヘキシルボラン、	
2 - トリメチルシリルエテン - 1 - イルジシクロヘキシルボラン、	
フェニルジシクロヘキシルボラン、	
ナフチルジシクロヘキシルボラン、	
ベンジルジシクロヘキシルボラン、	
2 - トリメチルシリルエチン - 1 - イルジシクロヘキシルボラン、	
ジ - n - ブチルテキシルボラン、	30
ジビニルテキシルボラン、	
ジヘキサ - 1 - エン - 1 - イルテキシルボラン、	
ジフェニルテキシルボラン、	
ジナフチルテキシルボラン、	
ビス - ( 2 - トリメチルシリルエテン - 1 - イル ) テキシルボラン、	
n - ブチルジブプロモボラン、	
n - ブチルジクロロボラン、	
アミルジブプロモボラン、	
シクロヘキシルジブプロモボラン、	
ビニルジブプロモボラン、	40
ビニルジクロロボラン、	
ヘキサ - 1 - エン - 1 - イルジブプロモボラン、	
2 - フェニルエテン - 1 - イルジブプロモボラン、	
2 - フェニルエテン - 1 - イルジクロロボラン、	
2 - トリメチルシリルエテン - 1 - イルジフルオロボラン、	
フェニルジブプロモボラン、	
フェニルジクロロボラン、	
ナフチルジブプロモボラン、	
ベンジルジブプロモボラン、	
2 - トリメチルシリルエチン - 1 - イルジブプロモボラン、	50

3 - (メトキシカルボニル)フェニルトリメチルスタナン、

50

2 - (メトキシカルボニル)フェニルトリメチルスタナン、	
4 - カルボキシフェニルトリメチルスタナン、	
3 - カルボキシフェニルトリブチルスタナン、	
2 - カルボキシフェニルトリメチルスタナン、	
ホルミルフェニルトリメチルスタナン、	
アセチルフェニルトリメチルスタナン、	
ピバロイルフェニルトリメチルスタナン、	
o - フルオロフェニルトリメチルスタナン、	
m - フルオロフェニルトリメチルスタナン、	
p - フルオロフェニルトリブチルスタナン、	10
2, 3 - ジフルオロフェニルトリメチルスタナン、	
2, 4 - ジフルオロフェニルトリメチルスタナン、	
3, 5 - ジフルオロフェニルトリエチルスタナン、	
2, 3, 4 - トリフルオロフェニルトリメチルスタナン、	
2, 4, 6 - トリフルオロフェニルトリメチルスタナン、	
テトラフルオロフェニルトリエチルスタナン、	
ペンタフルオロフェニルトリメチルスタナン、	
o - クロロフェニルトリメチルスタナン、	
m - クロロフェニルトリブチルスタナン、	
p - クロロフェニルトリメチルスタナン、	20
3, 5 - ジクロロフェニルトリメチルスタナン、	
2, 4, 6 - トリクロロフェニルトリメチルスタナン、	
p - ブロモフェニルトリメチルスタナン、	
p - トリフルオロメチルフェニルトリメチルスタナン、	
m - トリフルオロメチルトリブチルスタナン、	
o - トリフルオロメチルトリメチルスタナン、	
2, 6 - ビス(トリフルオロメチル)フェニルトリメチルスタナン、	
3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニルトリブチルスタナン、	
p - トリフルオロメチルテトラフルオロフェニルトリメチルスタナン、	
トリフルオロメトキシフェニルトリメチルスタナン、	30
o - シアノフェニルトリメチルスタナン、	
m - シアノフェニルトリブチルスタナン、	
p - シアノフェニルトリメチルスタナン、	
テトラフルオロシアノフェニルトリメチルスタナン、	
m - アミノフェニルトリメチルスタナン、	
p - アミノフェニルトリメチルスタナン、	
テトラフルオロ - 4 - アミノフェニルトリメチルスタナン、	
3 - アミノ - 4 - メチルフェニルトリメチルスタナン、	
p - ジメチルアミノフェニルトリメチルスタナン、	
m - ジメチルアミノフェニルトリエチルスタナン、	40
o - ジメチルアミノフェニルトリメチルスタナン、	
ヒドラジルフェニルトリメチルスタナン、	
p - ヒドロキシフェニルトリメチルスタナン、	
m - ヒドロキシフェニルトリブチルスタナン、	
o - ヒドロキシフェニルトリメチルスタナン、	
3 - ヒドロキシ - 4 - フェニルトリメチルスタナン、	
2, 4 - ジヒドロキシフェニルトリメチルスタナン、	
3, 5 - ジヒドロキシフェニルトリメチルスタナン、	
1 - ナフチルトリメチルスタナン、	
1 - ナフチルトリブチルスタナン、	50



2 - ナフチルトリメチルスタナン、	
2 - メチル - 1 - ナフチルトリメチルスタナン、	
4 - メチル - 1 - ナフチルトリメチルスタナン、	
4 - メトキシ - 1 - ナフチルトリメチルスタナン、	
6 - メトキシ - 2 - ナフチルトリメチルスタナン、	
2 - ビフェニルトリメチルスタナン、	
3 - ビフェニルトリメチルスタナン、	
4 - ビフェニルトリメチルスタナン、	
3 , 5 - ジフェニルフェニルトリメチルスタナン、	
p - スチリルトリメチルスタナン、	10
m - スチリルトリメチルスタナン、	
o - スチリルトリメチルスタナン、	
9 - アントラセントリメチルスタナン、	
9 - フェナンセレントリメチルスタナン、	
2 - フラントリメチルスタナン、	
3 - フラントリメチルスタナン、	
ベンゾフラントリメチルスタナン、	
2 - チオフェントリメチルスタナン、	
3 - チオフェントリメチルスタナン、	
ベンゾチオフェントリメチルスタナン、	20
N - メチル - 2 - ピロルトリメチルスタナン、	
N - メチル - 3 - ピロルトリメチルスタナン、	
チアゾルトリブチルスタナン、	
N - メチルイミダゾールトリメチルスタナン、	
N - メチルベンゾイミダゾールトリメチルスタナン、	
オキサゾールトリブチルスタナン、	
ベンゾチアゾールトリメチルスタナン、	
N - メチルトリアゾールトリブチルスタナン、	
2 - ピリジントリメチルスタナン、	
3 - ピリジントリメチルスタナン、	30
4 - ピリジントリメチルスタナン、	
ピリミジントリメチルスタナン、	
2 - キノリントリメチルスタナン、	
3 - キノリントリメチルスタナン、	
4 - イソキノリントリメチルスタナン、	
テトラフルオロピリジントリメチルスタナン、	
ビニルトリメチルスタナン、	
2 - トリメチルシリルエテン - 1 - トリブチルスタナン、	
ブタ - 2 - エン - 2 - イルトリメチルスタナン、	
メチル 3 - トリブチルスタニル アクリラート、	40
ヘキセニルトリメチルスタナン、	
シクロヘキセニルトリメチルスタナン、	
2 - フェニルエチニルトリメチルスタナン、	
6 - メトキシヘキサ - 1 - エン - 1 - トリメチルスタナン、	
アリルトリメチルスタナン、	
ベンジルトリメチルスタナン、	
p - メトキシベンジルトリメチルスタナン、	
エチニルトリメチルスタナン、	
2 - トリメチルシリルエチニルトリメチルスタナン、	
2 - フェニルエチニルトリメチルスタナン、	50

ヘキサ - 1 - イニル - 1 - トリメチルスタナン、  
 t e r t - ブチルアセチレントリメチルスタナン、  
 n - ブチルトリメチルスタナン、  
 シクロヘキシルトリメチルスタナン、  
 イソプロビルトリメチルスタナン、  
 ヘキサメチルジスタナン、  
 ヘキサエチルジスタナン、  
 ヘキサブチルジスタナン、  
 ヘキサフェニルジスタナン。

上述のアルケン、アルキレンとしては、

エチレン、スチレン、 - メチルスチレン、p - メチルスチレン、2, 4, 6 - トリメチルスチレン、p - メトキシスチレン、p - ビニルスチレン、p - ジメチルアミノスチレン、p - クロロスチレン、p - アミノスチレン、ビニルナフタレン、p - ヒドロキシスチレン、メチルアクリラート、エチルアクリラート、ブチルアクリラート、オクタデシルアクリラート、t - ブチルアクリラート、ジメチルアミノエチルアクリラート、ヒドロキシエチルアクリラート、アクリルアミド、N, N - ジメチルアクリルアミド、メチルメタクリラート、エチルメタクリラート、ブチルメタクリラート、オクタデシルメタクリラート、t - ブチルメタクリラート、ジメチルアミノエチルメタクリラート、ヒドロキシエチルメタクリラート、N, N - ジエチルメタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニルピリジン、ブタジエン、イソプレン、フェニルブタジエン、シクロヘキセン、シクロペンテン、メチルビニルケトン、シクロヘキセノン、シクロペンテノン、アクロレイン、アセチレン、プロピン、ヘキシン、フェニルアセチレン、t - ブチルアセチレン、トリメチルシリルアセチレン、プロパルギルアルコール、メチルプロピノアート、プロパルギルアルデヒド、ビニルアセチレン、ジヒドロフラン、ジヒドロピラン。

上述の珪素化合物としては、

フェニルトリメチルシラン、フェニルトリフルオロシラン、ナフチルトリメチルシラン、ナフチルトリフルオロシラン、2 - ピリジルトリメチルシラン、p - メトキシフェニルトリエチルシラン、トリフルオロメチルフェニルトリメチルシラン、ビニルトリフルオロシラン、ビニルトリメチルシラン、ヘキサ - 1 - エン - 1 - イルトリメチルシラン、エチニルトリメチルシラン、エチニルトリクロロシラン、t e r t - ブチルエチニルトリフルオロシラン。

上述の燐化合物としては、

ジフェニルホスフィン、ジ(o - トリル)ホスフィン、ジ(ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ホスフィン)、トリメチルスタニルジ(p - メトキシフェニル)ホスフィン、トリメチルシリルジフェニルホスフィン、トリメチルスタニルジフェニルホスフィン、ジブチルホスフィン、ジメチルホスフィン、トリエチルシリルジメチルホスフィン、ジクロロヘキシルホスフィン、トリメチルシリルジシクロヘキシルホスフィン、トリメチルスタニルシクロヘキシルブチルホスフィン。

式 I I、I I a のインダノン製造するための本発明方法は、溶媒、例えば非極性の、極性の非プロトンもしくはプロトン溶媒もしくはこれの混合溶媒中において、硼素、炭素、錫、珪素または燐含有化合物のような上述カップリング組成分を式 I、I a のインダノンと反応させることにより行なわれる。

使用され得る溶媒は、例えば炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテル、ポリエーテル、ケトン、エステル、アミド、アミン、ウレア、スルホキド、スルホン、燐アミド、アルコール、ポリアルコール、水、これらの混合溶媒である。

好ましい溶媒は、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、エチレンベンゼンのような芳香族化合物、エーテル類、例えばジエチルエーテル、M T B E、T H F、ジオキサン、アニソール、ジ - n - ブチルエーテル、D M E、ジグリム、トリグリム、アセトン、エチルメチルケトン、イソブチルメチルケトン、エチルアセタート、D M F、ジメチルアセトアミド、N M P、H M P A、アセトニトリル、トリエチルアミン、水、メタノール、エ

10

20

30

40

50

タノール、イソプロパノール、イソブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセロール、トリエチレングリコール、これらの混合溶媒である。

ことに好ましいのは、トルエン、キシレン、ジエチルエーテル、MTBE、THF、DME、ジグリム、アセトン、DMF、NMP、水、エチレングリコール、これらの混合溶媒である。

本発明方法は、必要に応じて、触媒、さらに塩基、塩様添加剤、相転移触媒の存在下に行なわれ得る。

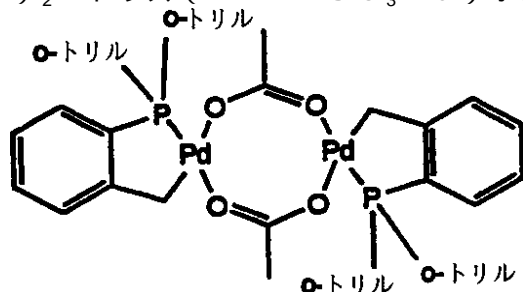
本発明方法に使用され得る触媒としては、遷移金属組成分、例えば遷移金属自体またはその化合物および必要に応じて配位子として作用し得る助触媒を含有し得る。

遷移金属組成分としては、元素周期表6～12族遷移金属またはその化合物、ことに周期表8～10族遷移金属を使用するのが好ましい。

好ましい遷移金属組成分は、ニッケル、パラジウム、白金およびこれらの化合物、ことにニッケル、パラジウムおよびこれらの化合物である(1995年ウイリイ社刊、J. ツジイの「パラジウム-リエーゼンツ、アンド、キャタリスト」、Angew. Chem. 107(1995)1992～1993におけるM. ベルレルらの報文参照)。これらの触媒は、必要に応じて単一もしくは複数の共触媒の存在下に使用され得る。

本発明方法を限定するためではなく、これら触媒を参考のために例示すれば、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 、 $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{NiCl}_2(\text{PBu}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ 、 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ni}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ 、 $\text{NiCl}_2(\text{PMe}_3)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{P}(\text{MeOPH})_3$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PBu}_3$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{AsPh}_3$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{SbPh}_3$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{dppe}$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{dppp}$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{dppf}$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{P}(\text{o-トリル})_3$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{トリス}(m\text{-PhSO}_3\text{Na})\text{ホスフィン}$ 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3\cdot\text{CHCl}_3$ 、 $\text{PdCl}_2/\text{PPh}_3$ 、 $\text{PdCl}_2/\text{P}(\text{o-トリル})_3$ 、 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ 、 $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 、 $[(\text{アリル})\text{PdCl}]_2$ 、 $\text{PdCl}_2(\text{dppp})$ 、 $\text{PdCl}_2(\text{dppe})$ 、 $\text{PdCl}_2(\text{COD})$ 、 $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ 、 $\text{Pd}(\text{炭素}/\text{PPh}_3\text{上})$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{P}(\text{OMe})_3$ 、単環、多環のパラダ環式化合物である。

極めて好ましい触媒は、 $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ni}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{P}(\text{o-トリル})_3$ 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{PdCl}_2/\text{PPh}_3$ 、 $\text{PdCl}_2(\text{dppp})$ 、 $\text{PdCl}_2(\text{dppe})$ 、 $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{トリス}(m\text{-PhSO}_3\text{Na})\text{ホスフィン}$ および下式化合物である。



使用される触媒量は、それぞれ式IもしくはIaのインダノンに対して、10モル%から $10^{-5}$ モル%、ことに5モル%から $10^{-4}$ モル%である。

また本発明方法は、必要に応じて塩基および/または相転移触媒の存在下に行なわれる。限定的にではなく、この塩基を例示的に示せば、水酸化物、アルコキシド、カルボキシレート、炭酸塩、水素炭酸塩、酸化物、弗化物、磷酸塩およびアミン

好ましい塩基としては、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CsCO}_3$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{CsOH}$ 、 $\text{NaOMe}$ 、 $\text{KO}^t\text{Bu}$ 、 $\text{K}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{CsF}$ 、 $\text{NaOAc}$ 、 $\text{KOAc}$ 、 $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{K}(\text{t-BuCO}_2)$

、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{TlOH}$ 、 $\text{Tl}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnCO}_3$ 、 $\text{Bu}_4\text{NF}$ 、 $[(\text{Et}_2\text{N})_3\text{S}]\text{Me}_3\text{SiF}_2$ 、 $\text{DBU}$ 、アミン、例えばトリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ジシクロヘキシルエチルアミン、ジメチルアニリンが挙げられる。

使用され得る相転移触媒は、アンモニウム塩ないしホスホニウム塩およびクラウンエーテルであって、限定的にではなく例示すれば $\text{Bu}_4\text{NCl}$ 、 $\text{Bu}_4\text{NBr}$ 、 $\text{Bu}_4\text{NI}$ 、 $\text{Bu}_4\text{NH}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Et}_3\text{BnNBr}$ 、 $\text{Me}_3\text{BnNCl}$ 、 $\text{Ph}_4\text{PBr}$ 、 $\text{Ph}_4\text{PCl}$ 、18-クラウン-6、15-クラウン-5、12-クラウン-4、ジベンゾ-18-クラウン-6、が挙げられる。

本発明方法は、また必要に応じて、単一もしくは複数の塩様添加剤の存在下に行なわれ得る。限定的にではなく、これを具体的に例示すれば、例えば $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}$ トリフラート、 $\text{LiNTf}_2$ 、 $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{AgBF}_4$ 、 $\text{AgCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Ag}$ トリフラート、 $\text{AgPF}_6$ 、 $\text{CuCl}$ 、 $\text{CuBr}$ 、 $\text{CuI}$ 、 $\text{CuCN}$ 、 $\text{Li}_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Cl}_2$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{ZnBr}_2$ 、 $\text{ZnI}_2$ 、亜鉛トリフラート、 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ が挙げられる。

本発明方法は、一般的に $-100$  から $+600$ 、好ましくは $-78$  から $+350$ 、ことに $0$  から $180$  の温度で行なわれる。反応は、また $10$  から $1000$  ミリバール、ことに $0.5$  から $100$  バールの圧力で行なわれる。反応はまた単一相系で、あるいは多相系で行なわれ得る。

反応混合物中のインダノン I、I a のモル割合は、一般的に $0.0001$  モル/l の範囲、好ましくは $0.01$  モル/l から $3$  モル/l、ことに $0.1$  モル/l から $2$  モル/l の範囲であり、インダノン I、I a に対するカップリング組成分のモル割合は $0.1$  から $10$ 、ことに $0.5$  から $3$ 、同じく塩基のモル割合は $0$  から $50$ 、相転移触媒のモル割合は $0$  から $2$ 、ことに $0$  から $0.1$ 、塩様添加剤のそれは $0$  から $10$  である。

インダノン II、II a を形成するための、インダノン I、I a と、上記カップリング組成成分との反応時間は、一般的に $5$  分から $1$  週間、ことに $15$  分から $48$  時間である。

インダノン I、I a とボロン酸の反応は、使用される遷移金属組成分が元素周期表 $8 \sim 10$  族遷移金属であり、使用される塩基がアルコキシド、水酸化物、炭酸塩、水素炭酸塩、カルボキシラート、酸化物、弗化物、燐酸塩またはアミンであり、使用される溶媒が炭化水素、エーテルポリエーテル、アルコール、ポリアルコール、水、または混合溶媒であり、反応温度が $-100$  から $500$  のような条件下で行なわれるのが好ましい。

ことに好ましい反応条件は、使用される遷移金属組成分として、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Pd}$  または  $\text{Pt}$  を使用し、塩基としてアルコキシド、水酸化物、炭酸塩、水素炭酸塩、カルボキシラートまたは燐酸塩を使用し、溶媒として芳香族炭化水素、エーテル、ポリエーテル、アルコール、ポリアルコール、水またはこれらの混合溶媒を使用し、反応温度を $-78$  から $300$  とする場合である。

さらに好ましい反応条件は、遷移金属組成分として、パラジウム化合物を、塩基として、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のアルコキシド、水酸化物、炭酸塩、カルボキシラートまたはオルト燐酸塩を、溶媒として、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、 $\text{THF}$ 、ジオキサン、 $\text{DME}$ 、ジグリム、ブタノール、エチレングリコール、グリセリン、水またはこれらの混合溶媒を使用し、反応温度を $-30$  から $200$  とする場合である。

極めて好ましい反応条件は、遷移金属組成分としてパラジウム化合物を、塩基として、アルカリ金属、アルカリ土類金属の炭酸塩、水酸化物、またはオルト燐酸塩を、溶媒としてトルエン、キシレン、 $\text{THE}$ 、 $\text{OME}$ 、ジグリム、エチレングリコール、水またはこれらの混合溶媒を使用し、反応温度を $0$  から $160$  とする場合である。

本発明方法を限定するものではないが、この方法の反応条件を例示すれば以下の通りである。すなわち、

式 I または I a 中の  $\text{X} = \text{Br}$ 、触媒 =  $\text{Pd}(\text{P}(\text{Ph}_3)_4)_0.01 \sim 5$  モル%、塩基 = 炭酸ナトリウム水溶液、溶媒 = トルエン、反応温度 = 還流温度、反応時間 =  $1 \sim 24$  時間

10

20

30

40

50

。

X = Cl、触媒 =  $\text{NiCl}_2(\text{dppf})$  0.01 ~ 15 モル%、塩基 =  $\text{K}_3\text{PO}_4$ 、溶媒 = ジオキサン、反応温度 = 80、反応時間 = 1 ~ 24 時間。

X = Br、触媒 =  $\text{Pd}(\text{OAc})_2 / \text{PPH}_3$ 、塩基 = 炭酸カリウム水溶液、溶媒 = キシレン、反応温度 = 還流温度、反応時間 = 1 ~ 24 時間。

X = Cl もしくは Br、触媒 =  $\text{Pd}(\text{OAc})_2 / \text{P}(\text{m-HSO}_3\text{-Ph})_3$  0.01 ~ 5 モル%、塩基 = 炭酸ナトリウム水溶液、溶媒 = キシレン / エチレングリコール、反応温度 = 還流温度。

X = I またはトリフルオロメタンスルホナート、触媒 =  $\text{PdCl}_2(\text{NC-Ph})_2$  0.01 ~ 1 モル%、塩基 = 炭酸ナトリウム、溶媒 = DME、添加剤 = 5 モル%のテトラブチルアンモニウムブロミド、反応温度 = 還流温度 = 1 ~ 24 時間。

X = Br、触媒 = 0.01 から 5 モル%の  $\text{Pd}(\text{OAc})_2 / \text{P}(\text{o-トリル})_3$ 、塩基 = トリエチルアミン、触媒 = ジメチルホルムアミド (MDM)、反応温度 = 100、反応時間 = 1 ~ 24 時間。

式 II、IIa のインダノン形成のための、インダノン I、Ia とスタナンとの反応は、式中の  $\text{R}^3$  がアリール、ヘテロアリールまたはアルケニルであり、遷移金属組成成分が元素周期表 8 ~ 10 遷移金属の化合物であり、溶媒が炭化水素、エーテル、ポリエーテル、アミド、またはニトリルであり、添加物がリチウム塩、亜鉛塩、銅塩、銀塩または弗化物塩であり、反応温度が -78 から 300 であり、反応時間が 5 分から 1 週間で行なわれるのが好ましい。

スタナンとの反応は、 $\text{R}^3$  がアリール、ヘテロアリール (ヘテロ原子 N、O、S) またはアルケニルであり、遷移金属組成成分がパラジウム化合物であり、溶媒が芳香族炭化水素、エーテル、THF、ジオキサン、DME、DMF、HMPA、NMP またはアセトニトリルであり、添加剤が、リチウム塩または銅 (I) 塩であり、反応温度が -30 から 200、反応時間が 10 分から 48 時間の条件下において行なわれるのがことに好ましい。

限定的にではなく、インダノン I、Ia とスタナンとの反応における条件を例示すれば以下の通りである。

X = I、触媒 = 0.1 ~ 5 モル%の  $\text{PdCl}_2(\text{PPH}_3)_2$ 、溶媒 = DME、添加剤 = 塩化リチウム、反応温度 = 85、反応時間 = 12 ~ 24 時間。

X = Br、触媒 = 0.5 ~ 10 モル%の  $\text{Pd}(\text{OAc})_2 / \text{P}(\text{o-トリル})_3$ 、溶媒 = キシレン、添加剤 = CuI、反応温度 = 135、反応時間 = 3 ~ 6 時間。

インダノン I、Ia とオレフィンとの反応は、遷移金属組成成分が元素周期表 8 ~ 10 族遷移金属の化合物、塩基がアミンまたはカルボキシラート、溶媒がアミド、アミン、尿素、ニトリル、アルコールまたは水、反応温度が -78 から 250 の反応条件下に行なわれるのが好ましい。

この反応条件は、遷移金属組成成分がパラジウム化合物であり、塩基が 3 級アミン、カルボキシラートまたは DBU、溶媒がアミド、ニトリルまたはアルコールであり、反応温度が 0 から 200 であるのがことに好ましい。

インダノン I、Ia とオレフィンとの反応における反応条件を、限定的にではなく例示すれば以下の通りである。

X = Br、オレフィン = ブチルアクリラート、触媒 = 0.01 から 5 モル%の  $\text{Pd}(\text{OAc})_2 / \text{PPH}_3$ 、塩基 = トリエチルアミン、溶媒 = ジメチルホルムアミド、温度 = 130

。

X = トリフルオロメタンスルホナート、オレフィン = メチルメタクリラート、触媒 = 0.01 ~ 5 モル%の  $\text{Pd} / \text{C} / \text{PPH}_3$ 、塩基 = ジイソプロピルエチルアミン、溶媒 = ジメチルアセトアミド、温度 = 130。

X = Cl、オレフィン = アクリロニトリル、触媒 = 0.01 ~ 1 モル%の  $[(\text{o-トリル})_2\text{P} - (\text{o-ベンジル})\text{Pd}]_2(\text{OAc})_2$ 、塩基 = 酢酸ナトリウム、溶媒 = アセトニトリル、温度 = 100。

本発明はまた下式 III

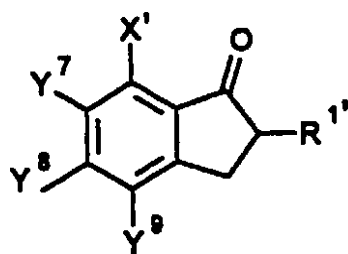
10

20

30

40

50



(III)

で表わされ、かつ式中

$R^1$  が炭素を介して結合されており、かつ置換基として、単一の、または同じもしくは異なる複数のヘテロ原子（窒素原子を除く）を含有していてもよい  $C_1 - C_{40}$  炭化水素基、例えば置換基として、単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、 $OH$ 、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $PR^2_2$  -、 $-SiR^2_3$  または  $-OSiR^2_3$  を持っていてよい直鎖、分岐または環式  $C_1 - C_{20}$  アルキル基、置換基として、単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、 $OH$ 、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $PR^2_2$  -、 $-SiR^2_3$  または  $-OSiR^2_3$  を持っていてよい  $C_6 - C_{22}$  アリール基、アルキル部分が置換基として、単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、 $OH$ 、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $PR^2_2$  -、 $-SiR^2_3$  または  $-OSiR^2_3$  を持っていてよく、アリール部分が置換基として、単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、 $OH$ 、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $PR^2_2$  -、 $-SiR^2_3$  または  $-OSiR^2_3$  を持っていてよい  $C_7 - C_{20}$  アルキルアリールまたは  $C_7 - C_{20}$  アリールアルキル基、置換基として、単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、 $OH$ 、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $PR^2_2$  -、 $-SiR^2_3$  または  $-OSiR^2_3$  を持っていてよい  $C_2 - C_{10}$  アルケニル基、置換基として、単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、 $OH$ 、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $PR^2_2$  -、 $-SiR^2_3$  または  $-OSiR^2_3$  を持っていてよい  $C_2 - C_{20}$  アルキニル基、アルケニル部分が置換基として、単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、 $OH$ 、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $PR^2_2$  -、 $-SiR^2_3$  または  $-OSiR^2_3$  を持っていてよく、アリール部分が置換基として、単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、 $OH$ 、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $PR^2_2$  -、 $-SiR^2_3$  または  $-OSiR^2_3$  を持っていてよい  $C_8 - C_{12}$  アリールアルケニル基を意味し、あるいは

上記  $R^1$  が  $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $NR^2_2$ 、 $PR^2_2$ 、 $SiR^2_3$  または  $OSiR^2_3$  を意味し、この  $R^2$  が相互に同じでも異なってもよく、それぞれ  $C_1 - C_{20}$  炭化水素基、例えばそれぞれ置換基として、単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、 $OH$ 、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $PR^2_2$  -、 $-SiR^2_3$  または  $-OSiR^2_3$  を持っていてよい  $C_1 - C_{10}$  アルキルまたは  $C_6 - C_{14}$  アリールを意味するか、あるいは 2 個の  $R^2$  が合体して環式基を形成し、あるいは

上記  $R^1$  が炭素原子を介して結合されており、かつ置換基として  $C_1 - C_{20}$  基またはヘテロ原子を持っていてよい  $C_1 - C_{20}$ 、ことに  $C_2 - C_{20}$  ヘテロ環式基を意味し、  
 上記  $X$  が脱離基、ことにジアゾニウム基、塩素、臭素、沃素のようなハロゲン、 $C_1 - C_{40}$  アルキルスルホナート、 $C_1 - C_{40}$  ハロアルキルスルホナート、 $C_6 - C_{40}$  アリールスルホナート、 $C_6 - C_{40}$  ハロアリールスルホナート、 $C_7 - C_{40}$  アルキルカルボキシラート、 $C_7 - C_{40}$  ハロアルキルカルボキシラート、 $C_6 - C_{40}$  アリールカルボキシラート、 $C_6 - C_{40}$  ハロアリールカルボキシラート、 $C_1 - C_{40}$  アルキルカルボナート、 $C_1 - C_{40}$  ハロアルキルカルボナート、 $C_6 - C_{40}$  アリールカルボナート、 $C_6 - C_{40}$  ハロアリールカルボナート、 $C_7 - C_{40}$  アリールアルキルカルボナート、 $C_7 - C_{40}$  ハロアリールアルキルカルボナート、 $C_7 - C_{40}$  アリールアルキルカルボナート、 $C_7 - C_{40}$  ハロアリールアルキルカルボナート、 $C_1 - C_{40}$  アルキルホスホナート、 $C_1 - C_{40}$  ハロアルキルホスホナート、 $C_6 - C_{40}$  アリールホスホナート、 $C_1 - C_{40}$  ハロアリールホスホナート、 $C_7 - C_{40}$  アリールアルキルホスホナートまたは  $C_7 - C_{40}$  ハロアリールアルキルホスホナートを意味し、  
 $Y^7$ 、 $Y^8$  が相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子または  $X$  について上述した意味を有し、あるいは、炭素原子を介して結合されており、かつ置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のヘテロ原子含有基を持っていてよい基、例えば置換基

として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $NR^2_2$ 、 $NH_2$ 、 $N_2H_3$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $CO_2R^2$ 、 $CHO$ 、 $COR^2$ 、 $RP^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を持っていてもよい $C_2 - C_{20}$ アルキル基、置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $NR^2_2$ 、 $NH_2$ 、 $N_2H_3$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $CO_2R^2$ 、 $CHO$ 、 $COR^2$ 、 $RP^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を持っていてもよい $C_6 - C_{22}$ アリール基、アルキル基部分が、置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $NR^2_2$ 、 $NH_2$ 、 $N_2H_3$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $CO_2R^2$ 、 $CHO$ 、 $COR^2$ 、 $RP^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を持っていてもよく、アリール基部分が置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $NR^2_2$ 、 $NH_2$ 、 $N_2H_3$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $CO_2R^2$ 、 $CHO$ 、 $COR^2$ 、 $RP^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を持っていてもよい $C_7 - C_{15}$ アルキルアリールもしくは $C_7 - C_{15}$ アリールアルキル基、置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $NR^2_2$ 、 $NH_2$ 、 $N_2H_3$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $CO_2R^2$ 、 $CHO$ 、 $COR^2$ 、 $RP^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を持っていてもよい $C_2 - C_{10}$ アルケニル基、置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $NR^2_2$ 、 $NH_2$ 、 $N_2H_3$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $CO_2R^2$ 、 $CHO$ 、 $COR^2$ 、 $RP^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を持っていてもよい $C_2 - C_{10}$ アルキニル基、置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $NR^2_2$ 、 $NH_2$ 、 $N_2H_3$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $CO_2R^2$ 、 $CHO$ 、 $COR^2$ 、 $RP^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を持っていてもよい $C_8 - C_{12}$ アリールアルケニル基を意味し、あるいは

上記 $Y^7$ 、 $Y^8$ が、それぞれハロゲン原子、 $NR^2_2$ 、 $PR^2_2$ 、 $B(OR^2)_2$ 、 $SiR^2_3$ または $SnR^2_3$ （この $R^2$ は相互に同じでも異なってもよく、それぞれ置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $NR^2_2$ 、 $NH_2$ 、 $N_2H_3$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $CO_2R^2$ 、 $CHO$ 、 $COR^2$ 、 $RP^2_2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を持っていてもよい $C_1 - C_{20}$ 炭化水素基、例えば $C_1 - C_{10}$ アルキルまたは $C_6 - C_{14}$ アリールである）を意味するか、あるいは両者合体して環式基を形成し、または、上記 $Y^7$ 、 $Y^8$ が、それぞれ炭素原子を介して結合されており、かつ置換基として $C_1 - C_{20}$ 基または水素原子を持っていてもよい $C_1 - C_{20}$ ヘテロ環式基を意味し、上記式III中において、 $Y^7$ 、 $Y^8$ の少なくとも一方、ことに $Y^7$ が水素原子であり、 $Y^9$ が水素原子である場合の置換インダノンを提供する。

ことに好ましいのは、式IIIにおいて、

X が塩素、臭素、沃素、トリフラート、ノナフラート、メシラート、エチルスルホナート、ベンゼンスルホナート、トシラート、トリイソプロピルベンゼンスルホナート、ホルマート、アセタート、トリフルオロアセタート、ニトロベンゾアート、ハロゲン化アリールカルボキシラート、ことに弗素化ベンゾアート、メチルカルボナート、エチルカルボナート、ベンジルカルボナート、tert-ブチルカルボナート、ジメチルホスファート、ジエチルホスファート、ジフェニルホスファート、またはジアゾニウムを意味し、

$R^1$  が置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数の、弗素、塩素、 $OR^2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を持っていてもよい直鎖、分岐または環式 $C_1 - C_8$ アルキル基、置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数の、弗素、塩素、 $OR^2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を持っていてもよい $C_6 - C_{10}$ アリール基、アルキル基部分が置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数の、弗素、塩素、 $OR^2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を持っていてもよく、アリール基部分が置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数の、弗素、塩素、 $OR^2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ を持っていてもよい $C_7 - C_{12}$ アルキルアリールまたはアリールアルキル基、 $C_2 - C_8$ アルケニル基、 $C_2 - C_8$ アルキニル基、 $C_8 - C_{12}$ アリールアルケニル基、 $OR^2$ 、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ （この $R^2$ は相互に同じでも異なってもよくそれぞれ $C_1 - C_4$ アルキルまたは $C_6 - C_{10}$ アリールを意味する）を意味するか、あるいは

上記 $R^1$  が置換基として $C_1 - C_{20}$ 炭化水素基を持っていてもよい、ことに酸素、硫黄のようなヘテロ原子を有する $C_1 - C_{20}$ ヘテロ環式基を意味する場合のインダノンである。

さらに好ましいのは、式 I I I において、

X が塩素、臭素、沃素、トリフラート、またはメシラートを意味し、

R<sup>1</sup> が置換基として単一もしくは複数の弗素を持ってもよい直鎖、分岐または環式 C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub>アルキル基、置換基として単一の、または同じもしくは異なる弗素、塩素または O R<sup>2</sup>を持ってもよい C<sub>6</sub>アリール基、アルキル基部分が置換基として単一の、または同じもしくは異なる弗素、塩素または O R<sup>2</sup>を持ってもよく、アリール基部分が置換基として単一の、または同じもしくは異なる弗素、塩素または O R<sup>2</sup>を持ってもよい C<sub>7</sub> - C<sub>10</sub>アルキルアリールまたはアリールアルキル基、置換基として単一の、または同じもしくは異なる弗素、塩素または O R<sup>2</sup>を持ってもよい C<sub>2</sub> - C<sub>8</sub>アルケニル基または C<sub>2</sub> - C<sub>8</sub>アルキニル基、C<sub>8</sub> - C<sub>12</sub>アリールアルケニル基、O R<sup>2</sup>、S i R<sup>2</sup><sub>3</sub>または - O S i R<sup>2</sup><sub>3</sub> (この R<sup>2</sup>は相互に同じでも異なってもよく C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>アルキルまたは C<sub>6</sub>アリールである)を意味し、あるいは上記 R<sup>1</sup> がことに酸素、硫黄のようなヘテロ原子を有する C<sub>1</sub> - C<sub>16</sub>ヘテロ環式基を意味し、

Y<sup>7</sup>が水素原子を意味し、Y<sup>8</sup>が水素原子または X について上述した意味を有するか、あるいは Y<sup>8</sup>が単一もしくは複数の弗素により置換されていてもよい直鎖、分岐または環式 C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>アルキル基、単一もしくは複数の弗素により置換されていてもよい C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub>アリール基、アルキル基部分が単一もしくは複数の弗素により置換されていてもよく、アリール基部分が単一もしくは複数の弗素により置換されていてもよい C<sub>7</sub> - C<sub>12</sub>アルキルアリールまたは C<sub>7</sub> - C<sub>12</sub>アリールアルキル基、C<sub>2</sub> - C<sub>8</sub>アルケニル基、C<sub>2</sub> - C<sub>8</sub>アルキニル基、C<sub>8</sub> - C<sub>10</sub>アリールアルケニル基を意味し、あるいは Y<sup>8</sup>が炭素原子を介して結合されており、かつ置換基として C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>基またはヘテロ原子を有する C<sub>1</sub> - C<sub>9</sub>ヘテロ環式基を意味し、ことに Y<sup>8</sup>が X について上述した意味を有するか、または C<sub>6</sub> - C<sub>14</sub>アリール基を意味する場合のインダノンである。

極めて好ましいのは、式 I I I において、

X が塩素、臭素または沃素を意味し、

R<sup>1</sup> が直鎖、分岐または環式 C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルキル基、C<sub>7</sub> - C<sub>10</sub>アルキルアリールまたはアリールアルキル基、C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>アルケニルまたは C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>アルキニル基、または C<sub>8</sub> - C<sub>10</sub>アリールアルケニル基を意味し、

Y<sup>7</sup>、Y<sup>8</sup>、Y<sup>9</sup>が水素原子を意味する場合のインダノンである。

限定的にではなく、例示的に、式 I I I のインダノンの具体例を以下に示す。

2 - メチル - 7 - クロロ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 7 - ブロモ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 7 - イオド - 1 - インダノン、

2 - メチル - 7 - トリフルオロアセトキシ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 7 - トリフルオロメタンスルホンオキシ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 7 - メタンスルホンオキシ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 7 - エタンスルホンオキシ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 7 - ( p - トルエンズルホンオキシ ) - 1 - インダノン、

2 - メチル - 7 - ベンゼンスルホンオキシ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 7 - ( 2 , 4 , 6 - トリイソプロピルベンゼンスルホンオキシ ) - 1 - インダノン、

2 - メチル - 7 - ペンタフルオロベンゼンスルホンオキシ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 7 - ノナフルオロブタンスルホンオキシ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 7 - アセトキシ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 7 - ホルミルオキシ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 7 - ペンタフルオロベンゾイルオキシ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 7 - ( p - ニトロベンゾイルオキシ ) - 1 - インダノン、

2 - メチル - 7 - メトキシカルボニルオキシ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 7 - t e r t - ブチルオキシカルボニルオキシ - 1 - インダノン、

2 - メチル - 7 - エトキシカルボニルオキシ - 1 - インダノン、



- 2 - メチル - 7 - ベンジルオキシカルボニルオキシ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ジメチルホスホンオキシ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ジエチルホスホンオキシ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ジフェニルホスホンオキシ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ジアゾニウム - 1 - インダノン クロリド、  
 2 - メチル - 7 - ジアゾニウム - 1 - インダノン テトラフルオロボラート、  
 2 - メチル - 7 - ジアゾニウム - 1 - インダノン スルファート、  
 2 - メチル - 5 - ブチル - 7 - プロモ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 5 - フルオロ - 7 - プロモ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 5 , 7 - ジプロモ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 5 , 7 - ジクロロ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 6 , 7 - ジクロロ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 5 - クロロ - 7 - プロモ - 1 - インダノン、  
 2 , 6 - ジメチル - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 5 - ブチル - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 5 - イソプロピル - 7 - トリフルオロメタンスルホンオキシ - 1 - インダノ  
 ン、  
 2 - メチル - 5 - t e r t - ブチル - 7 - メタンスルホンオキシ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 5 - フェニル - 7 - プロモ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 5 - ( 3 , 5 - ジメトキシフェニル ) - 7 - イオド - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 5 - ベンジル - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 5 - ビニル - 7 - ( p - トルエンスルホンオキシ ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 6 - プロモ - 7 - トリフルオロアセトキシ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 6 - フェニル - 7 - プロモ - 1 - インダノン、  
 2 - トリフルオロメチル - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - トリフルオロメチル - 7 - プロモ - 1 - インダノン、  
 2 - トリフルオロメチル - 5 - イソブチル - 7 - トリフルオロメタンスルホンオキシ - 1  
 - インダノン、  
 2 - エチル - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - エチル - 7 - プロモ - 1 - インダノン、  
 2 - エチル - 7 - ジアゾニウム - 1 - インダノン テトラフルオロボラート、  
 2 - エチル - 7 - メタンスルホンオキシ - 1 - インダノン、  
 2 - エチル - 5 - メチル - 7 - プロモ - 1 - インダノン、  
 2 - エチル - 7 - ジアゾニウム - 1 - インダノン テトラフルオロボラート、  
 2 , 6 - ジエチル - 7 - ジアゾニウム - 1 - インダノン クロリド、  
 2 - ブチル - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - ブチル - 5 - フルオロ - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - n - プロピル - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - n - プロピル - 7 - プロモ - 1 - インダノン、  
 2 - ブチル - 5 , 7 - ジクロロ - 1 - インダノン、  
 2 - イソプロピル - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - イソプロピル - 7 - プロモ - 1 - インダノン、  
 2 - イソプロピル - 7 - イオド - 1 - インダノン、  
 2 - イソプロピル - 5 - ジフェニルホスフィノ - 7 - ノナフルオロブタンスルホンオキシ  
 - 1 - インダノン、  
 2 - フェニル - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - ( 2 - ピリジル ) - 7 - プロモ - 1 - インダノン、  
 2 - ( 2 - フリル ) - 7 - イオド - 1 - インダノン、  
 2 - シクロヘキシル - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - シクロヘキシル - 7 - プロモ - 1 - インダノン、

10

20

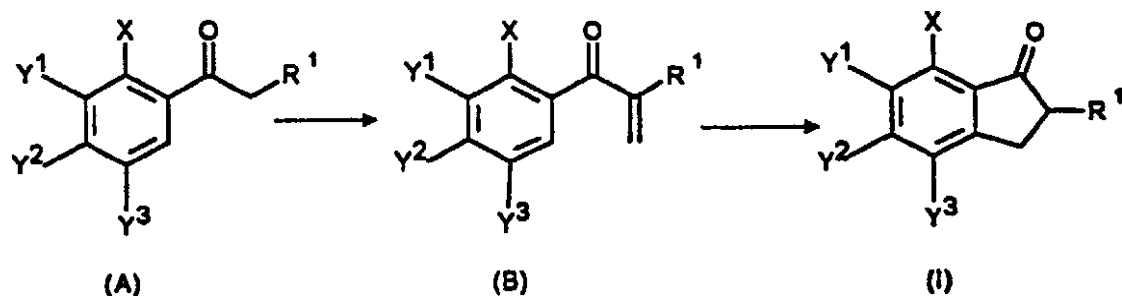
30

40

50

2 - シクロヘキシル - 7 - トリフルオロメタンスルホンオキシ - 1 - インダノン、  
 2 - イソブチル - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - イソブチル - 7 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - tert - ブチル - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - tert - ブチル - 7 - イオド - 1 - インダノン、  
 2 - ベンジル - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - アリル - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - ビニル - 7 - トリフルオロメタンスルホンオキシ - 1 - インダノン、  
 2 - ( 2 - トリメチルシリルエチン - 1 - イル ) - 6 - ベンジル - 7 - クロロインダノン  
 、  
 2 - ( ヘキサ - 1 - インイル ) - 7 - トリフルオロメタンスルホンオキシ - 1 - インダノ  
 ン、  
 2 - トリメチルシリル - 7 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - トリメチルシリルオキシ - 7 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - ジメチルアミノ - 7 - トリフルオロメタンスルホンオキシ - 1 - インダノン、  
 2 - N - ピロリジノ - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - ジフェニルホスフィノ - 5 - イソプロピル - 7 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - メトキシ - 6 - アリル - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 , 6 - ジメトキシ - 7 - ブロモ - 1 - インダノン、  
 2 - フェノキシ - 5 - ジメチルアミノ - 7 - トリフルオロメタンスルホンオキシ - 1 - イン  
 ダノン、  
 2 - ( 2 - メトキシエチル ) - 7 - クロロ - 1 - インダノン、  
 2 - ( 3 - クロロプロピル ) - 7 - クロロ - 1 - インダノン。

式 I、I a のインダノンは、文献公知の方法（例えば米国特許 5 4 8 9 7 1 2 号、同 4 0  
 7 0 5 3 9 号明細書、J . M e d . C h e m . 2 1 ( 1 9 7 8 ) 4 3 7 における S . J .  
 デソルムスらの報文参照）に類似する方法で製造され得る。例えば、式 I のインダノンを  
 製造するためには、下式（A）のアリールアルキルケトンをもチル化し、次いでナザロフ  
 環化処理することができる。



ただし、式 A、B、I 中の  $R^1$ 、X、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$  は、上記式 I について上述した意味を  
 有する。

アリールアルキルケトンの場合、メチル基は、例えばメチレン源としてのホルムアルデヒ  
 ドとのアルドール縮合により導入され、あるいはメチレン源として、例えば N , N , N  
 , N - テトラメチルジアミノメタン、エッシェンモーゼルの塩またはウロトロピン / 無  
 水酢酸を使用するマンニッヒ反応により導入され得る。公知文献（例えば上述の米国特許  
 5 4 8 9 7 1 2 号明細書）には、最も廉価なメチレン源であるホルムアルデヒドと、アリ  
 ールアルキルケトンとのアルドール縮合は、僅少な収率をもたらすに止まり、また反応の  
 制御が著しく複雑である旨が記載されている。また、S y n t h e s i s ( 1 9 8 4 ) 3  
 3 9 において、M . M クルズーらは、ホルムアルデヒドと、特定のアリールアルキルケト  
 ンとのアルドール縮合においては、多量の出発材料が未反応のまま残存し、最終生成物に  
 は、ヒドロキシ基を含有する一次アルドール生成物のような好ましくない副生成物が残留  
 する旨述べている。

しかるに、アリールアルキルケトンのアルドール縮合（すなわちメチレン基の導入）は、

ホルムアルデヒドを使用する塩基性条件下においては、意外にも定量的に進行し、ヒドロキシメチル基を含有する一次アルドール生成物は分光学的に検知され得ないことが見出された。この場合、式 A のアリアルアルキルケトンとして好ましいのは、X がハロゲンを意味する場合の化合物である。

アルドール縮合反応は、ホルムアルデヒド源、ことにホルマリン水溶液と、塩基、ことにアルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭酸塩、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、なかんずく水酸化ナトリウム水溶液とを使用して、0 ~ 100、ことに20 ~ 60において行なわれる。

アリアルアルキルケトンに対する塩基のモル割合は、0.01から5、ことに0.1から2の範囲である。

またアリアルアルキルケトンに対するホルムアルデヒドのモル割合は、0.5から1.5、ことに0.9から1.2の範囲である。

反応混合物（合計容量）中におけるアリアルアルキルケトンの量割合は、0.01から6モル/l、ことに0.1から2モル/lの範囲である。アリアルアルキルケトンは、不活性溶媒、例えばエーテル、炭化水素、ハロゲン化炭化水素により希釈され得る。反応は単相系または複相系で行なわれ得る。

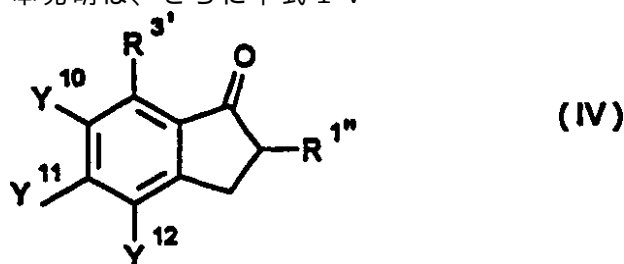
複相反応混合物の場合には、反応促進のため相転移触媒を添加することができる。反応時間は通常15分から12時間またはそれ以上である。反応は不活性気体中において行なうこともでき、反応器中の圧力は大気圧以下でも、以上でもよい。

これに次ぐインダノン形成のための環化は、文献記載の方法（J. Amer. Chem. Soc. 70 (1948) 4184におけるJ. H. パークホルター、R. C. フューゾンの報文、Synth. Commun. 2 (1972) 375におけるE. D. ゴーセット、F. R. スターミッツ、同誌26 (1996) 1755におけるA. バタチャリヤ、B. セグミューラー、A. イバラの報文、米国特許5489712号明細書）により行なわれ得る。この環化は、酸性条件下に行なわれるのが好ましい。環化試薬としては、プロトン酸のような酸（例えば硫酸、ポリ燐酸、メタンスルホン酸）、あるいはルイス酸（例えば三塩化アルミニウム、トリ弗化硼素）を使用し得る。アルドール縮合から得られる反応生成物は、環化試薬への添加前に不活性溶媒で希釈されてもよく、あるいは希釈しないで添加されることもできる。

式中のXが酸素含有脱離基、例えばトリフラート基である場合の式I、Iaのインダノンを製造するためには、使用される出発材料としては、文献公知（例えば、Liebig's Ann. Chem. 1985、2116 ~ 2125におけるプリングマンらの報文）のヒドロキシインダノンを使用するのが好ましく、そのヒドロキシ基は、文献公知の方法により酸素含有脱離基X、例えばトリフラートに転化される（Synthesis 1982年85におけるP. J. スタング、J. Org. Chem. 60 (1995) 176におけるV. ペルセッチ、1976年、VEB ドイツル、フェルラーク、デル、ヴィッセンシャフト刊、Organikumにおけるアウトレンコレクティブの報文参照）。

アリアルアルキルケトンの若干のものは文献公知であるか、あるいは文献公知の方法により容易に製造され得る（例えば、1989年VCHの「コンプリヘンシヴ、オーガニック、トランスフォーメーションズにおけるR. C. ラーロックの報文参照」）。

本発明は、さらに下式IV



で表わされ、かつ式中の

R<sup>1</sup> が、炭素原子を介して結合されており、かつ置換基として単一の、または同じもし

くは異なる複数のヘテロ原子含有基を持ってもよい $C_1 - C_{40}$ 炭化水素基、例えば置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、 $OH$ 、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2-$ 、 $PR^2_2-$ 、 $-SiR^2_3$ 、または $-OSiR^2_3$ を持ってもよい直鎖、分岐または環式 $C_1 - C_{20}$ アルキル基、置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、 $OH$ 、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2-$ 、 $PR^2_2-$ 、 $-SiR^2_3$ 、または $-OSiR^2_3$ を持ってもよい $C_6 - C_{22}$ アリール基、アルキル基部分が置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、 $OH$ 、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2-$ 、 $PR^2_2-$ 、 $-SiR^2_3$ 、または $-OSiR^2_3$ を持ってもよく、アリール基部分が置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、 $OH$ 、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2-$ 、 $PR^2_2-$ 、 $-SiR^2_3$ 、または $-OSiR^2_3$ を持ってもよい $C_7 - C_{20}$ アリールアルキル基、置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、 $OH$ 、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2-$ 、 $PR^2_2-$ 、 $-SiR^2_3$ 、または $-OSiR^2_3$ を持ってもよい $C_2 - C_{10}$ アルケニル基、置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、 $OH$ 、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2-$ 、 $PR^2_2-$ 、 $-SiR^2_3$ 、または $-OSiR^2_3$ を持ってもよく、アルケニル基部分が置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、 $OH$ 、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2-$ 、 $PR^2_2-$ 、 $-SiR^2_3$ 、または $-OSiR^2_3$ を持ってもよく、アリール基部分が置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、 $OH$ 、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2-$ 、 $PR^2_2-$ 、 $-SiR^2_3$ 、または $-OSiR^2_3$ を持ってもよい $C_8 - C_{12}$ アリールアルケニル基を意味し、あるいは

上記 $R^1$  が $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $NR^2_2$ 、 $PR^2_2$ 、 $SiR^2_3$ または $OSiR^2_3$ 基を意味し、この $R^2$ が相互に同じでも異なってもよく、それぞれ置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、 $OH$ 、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2-$ 、 $PR^2_2-$ 、 $-SiR^2_3$ 、または $-OSiR^2_3$ を持ってもよい $C_1 - C_{10}$ アルキルまたは $C_6 - C_{14}$ アリールのような $C_1 - C_{20}$ 炭化水素基を意味するか、あるいは2個の $R^2$ が環式基を形成し、あるいは上記 $R^1$  が炭素原子を介して結合されており、かつ置換基として $C_1 - C_{20}$ 基またはヘテロ原子を持ってもよい $C_1 - C_{20}$ ヘテロ環式基を意味し、

$R^3$  が炭素原子を介して結合されており、かつ置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のヘテロ原子含有基を持ってもよい不飽和 $C_2 - C_{40}$ 炭化水素基、例えば置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、 $OH$ 、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2-$ 、 $PR^2_2-$ 、 $-SiR^2_3$ 、または $-OSiR^2_3$ を持ってもよい $C_6 - C_{22}$ アリール基、アルキル基部分が置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、 $OH$ 、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2-$ 、 $PR^2_2-$ 、 $-SiR^2_3$ 、または $-OSiR^2_3$ を持ってもよく、アリール基部分が置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、 $OH$ 、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2-$ 、 $PR^2_2-$ 、 $-SiR^2_3$ 、または $-OSiR^2_3$ を持ってもよい $C_7 - C_{15}$ アルキルアリールまたは $C_7 - C_{15}$ アリールアルキル基、置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、 $OH$ 、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2-$ 、 $PR^2_2-$ 、 $-SiR^2_3$ 、または $-OSiR^2_3$ を持ってもよい $C_2 - C_{10}$ アルケニル基、置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、 $OH$ 、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2-$ 、 $PR^2_2-$ 、 $-SiR^2_3$ 、または $-OSiR^2_3$ を持ってもよい $C_2 - C_{10}$ アルキニル基、置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、 $OH$ 、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2-$ 、 $PR^2_2-$ 、 $-SiR^2_3$ 、または $-OSiR^2_3$ を持ってもよいアリールアルケニル基を意味し、あるいは

上記 $R^3$  が弗素、 $PR^2_2$ 、 $B(OR^2)_2$ 、 $SiR^2_3$ または $SnR^2_3$ 基を意味し、この $R^2$ が相互に同じでも異なってもよく、それぞれ置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、 $OH$ 、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2-$ 、 $PR^2_2-$ 、 $-SiR^2_3$ 、または $-OSiR^2_3$ を持ってもよい $C_1 - C_{20}$ 炭化水素基、例えば $C_1 - C_{10}$ アルキル基、 $C_6 - C_{14}$ アリール基を意味するか、あるいは2個の $R^2$ が合体して環式基を形成し、あるいは上記 $R^3$  が炭素原子を介して結合されており、かつ置換基として $C_1 - C_{20}$ 基またはヘテロ原子を持ってもよい $C_1 - C_{20}$ ヘテロ環式基を意味し、

10

20

30

40

50

$Y^{10}$ 、 $Y^{11}$ が相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子または式ⅠⅠに関して上述した意味を有し、従って置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のヘテロ原子含有基、例えば置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2$ -、 $PR^2_2$ -、 $-SiR^2_3$ 、または $-OSiR^2_3$ を持っていたてもよい直鎖、分岐または環式 $C_1 - C_{20}$ アルキル基、置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2$ -、 $PR^2_2$ -、 $-SiR^2_3$ 、または $-OSiR^2_3$ を持っていたてもよい $C_6 - C_{22}$ アリール基、アルキル基部分が置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2$ -、 $PR^2_2$ -、 $-SiR^2_3$ 、または $-OSiR^2_3$ を持っていたてもよく、アリール基部分が置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2$ -、 $PR^2_2$ -、 $-SiR^2_3$ 、または $-OSiR^2_3$ を持っていたてもよい $C_7 - C_{15}$ アルキルアリールまたは $C_7 - C_{15}$ アリールアルキル基、置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2$ -、 $PR^2_2$ -、 $-SiR^2_3$ 、または $-OSiR^2_3$ を持っていたてもよい $C_2 - C_{10}$ アルケニル基、置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2$ -、 $PR^2_2$ -、 $-SiR^2_3$ 、または $-OSiR^2_3$ を持っていたてもよい $C_2 - C_{10}$ アルキニル基、置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2$ -、 $PR^2_2$ -、 $-SiR^2_3$ 、または $-OSiR^2_3$ を持っていたてもよい $C_8 - C_{12}$ アリールアルケニル基を意味し、

10

$Y^{10}$ 、 $Y^{11}$ がハロゲン原子、 $PR^2_2$ 、 $B(OR^2)_2$ 、 $SiR^2_3$ または $SnR^2_3$ を意味し、この $R^2$ が相互に同じでも異なってもよく、それぞれ置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2$ -、 $PR^2_2$ -、 $-SiR^2_3$ 、または $-OSiR^2_3$ を持っていたてもよい $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_6 - C_{14}$ アリールのような $C_1 - C_{20}$ 炭化水素基を意味するか、あるいは2個の $R^2$ が合体して環式基を形成し、あるいは

20

$Y^{10}$ 、 $Y^{11}$ がそれぞれ炭素原子を介して結合されており、かつ置換基として $C_1 - C_{20}$ 基またはヘテロ原子を持っていたてもよい $C_1 - C_{20}$ 炭化水素基を意味し、あるいは式ⅠⅤにおいて $Y^{10}$ 、 $Y^{11}$ の少なくとも一方、ことに $Y^{10}$ が水素原子を、 $Y^{12}$ が水素原子を意味する場合の置換インダノンを提供する。

好ましい置換インダノンは、式ⅠⅤ中において、

30

$R^1$  が置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2$ -、 $PR^2_2$ -、 $-SiR^2_3$ 、または $-OSiR^2_3$ を持っていたてもよい $C_1 - C_8$ アルキル基、置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2$ -、 $PR^2_2$ -、 $-SiR^2_3$ 、または $-OSiR^2_3$ を持っていたてもよい $C_6 - C_{10}$ アリール基、アルキル基部分が置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2$ -、 $PR^2_2$ -、 $-SiR^2_3$ 、または $-OSiR^2_3$ を持っていたてもよく、アリール基部分が置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2$ -、 $PR^2_2$ -、 $-SiR^2_3$ 、または $-OSiR^2_3$ を持っていたてもよい $C_7 - C_{12}$ アルキルアリールまたはアリールアルキル基、 $C_2 - C_6$ アルケニル基、 $C_2 - C_6$ アルキニル基、 $C_8 - C_{12}$ アリールアルケニル基、 $OR^2$ 、 $PR^2_2$ -、 $NR^2_2$ -、 $SiR^2_3$ 、または $OSiR^2_3$ 基を意味し、この $R^2$ が相互に同じでも異なってもよく、それぞれアルキルが置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2$ -、 $PR^2_2$ -、 $-SiR^2_3$ 、または $-OSiR^2_3$ を持っていたてもよく、アリールが弗素、塩素、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $NR^2_2$ -、 $PR^2_3$ -、 $-SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ のような1~3個の置換基を持っていたてもよい $C_1 - C_4$ アルキル基または $C_6 - C_{10}$ アリール基、またはことに酸素、窒素、硫黄、燐、珪素のようなヘテロ原子を持っており、置換基として $C_1 - C_{10}$ 基またはヘテロ原子を持っていたてもよい $C_1 - C_{20}$ ヘテロ環式基を意味し、

40

$R^3$  が置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_2$ -、 $PR^2_2$ -、 $-SiR^2_3$ 、または $-OSiR^2_3$ を持っていたてもよい $C_6 - C$

50

$_{14}$ アリール基、アルキル基部分が置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_{2-}$ 、 $PR^2_{2-}$ 、 $-SiR^2_3$ 、または $-OSiR^2_3$ を持っていたりもよく、アリール基部分が置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_{2-}$ 、 $PR^2_{2-}$ 、 $-SiR^2_3$ 、または $-OSiR^2_3$ を持っていたりもよい $C_7 - C_{15}$ アルキルアリール基または $C_7 - C_{15}$ アリールアルキル基、置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_{2-}$ 、 $PR^2_{2-}$ 、 $-SiR^2_3$ 、または $-OSiR^2_3$ を持っていたりもよい $C_2 - C_{10}$ アルケニル基、置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_{2-}$ 、 $PR^2_{2-}$ 、 $-SiR^2_3$ 、または $-OSiR^2_3$ を持っていたりもよい $C_2 - C_{10}$ アルキニル基、置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_{2-}$ 、 $PR^2_{2-}$ 、 $-SiR^2_3$ 、または $-OSiR^2_3$ を持っていたりもよい $C_8 - C_{12}$ アリールアルケニル基、 $RP^2_2$ 、 $B(OR^2)_2$ 、 $SiR^2_3$ 、または $SnR^2_3$ 基を意味し、この $R^2$ が相互に同じでも異なってもよく、それぞれ置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_{2-}$ 、 $PR^2_{2-}$ 、 $-SiR^2_3$ 、または $-OSiR^2_3$ を持っていたりもよい $C_1 - C_4$ アルキル基、または置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数のハロゲン、OH、 $OR^2$ 、 $SR^2NR^2_{2-}$ 、 $PR^2_{2-}$ 、 $-SiR^2_3$ 、または $-OSiR^2_3$ を持っていたりもよい $C_6 - C_{10}$ アリール基を意味するか、あるいは2個の $R^2$ が合体して環式基を形成し、あるいは上記 $R^3$ がことに酸素、窒素、硫黄、燐、珪素のようなヘテロ原子を有し、置換基として $C_1 - C_{10}$ 基またはヘテロ原子を持っていたりもよい $C_2 - C_{20}$ ヘテロ環式基を意味する場合の化合物である。

10

20

ことに好ましいのは、式IV中において、

$R^1$  が置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数の弗素、塩素、 $OR^2$ または $NR^2_2$ を持っていたりもよい $C_1 - C_8$ アルキル基、置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数の弗素、塩素、 $OR^2$ または $NR^2_2$ を持っていたりもよいアリール基、アルキル基部分が置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数の弗素、塩素、 $OR^2$ または $NR^2_2$ を持っていたりもよく、アリール基部分が置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数の弗素、塩素、 $OR^2$ または $NR^2_2$ を持っていたりもよい $C_7 - C_{12}$ アルキルアリールまたはアリールアルキル基、置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数の弗素、塩素、 $OR^2$ または $NR^2_2$ を持っていたりもよい $C_2 - C_8$ アルケニル基または $C_2 - C_8$ アルキニル基、置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数の弗素、塩素、 $OR^2$ または $NR^2_2$ を持っていたりもよい $C_8 - C_{12}$ アリールアルケニル基、 $OR^2$ 、 $SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ 基（これらの $R^2$ が相互に同じでも異なってもよく、それぞれ置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数の弗素、塩素、 $OR^2$ または $NR^2_2$ を持っていたりもよい $C_1 - C_4$ アルキルまたはフェニル基である）、好ましくは酸素、窒素、硫黄、珪素のようなヘテロ原子を有し、かつ置換基として $C_1 - C_{10}$ 基またはヘテロ原子を持っていたりもよい $C_2 - C_{16}$ ヘテロ環式基を意味し、

30

$R^3$  が不飽和 $C_2 - C_{20}$ 基、例えば、置換基として弗素、塩素、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $NR^2_2$ 、 $NH_2$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $COR^2$ または $CO_2R^2$ を持っていたりもよい $C_6 - C_{14}$ アリール、アルキル基部分が置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数の弗素、 $OR^2$ 、 $NR^2_2$ または $-OSiR^2_3$ を持っていたりもよく、アリール基部分が置換基として弗素、塩素、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、 $NR^2_2$ 、 $NH_2$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $COR^2$ または $CO_2R^2$ を持っていたりもよい $C_7 - C_{15}$ アルキルアリールまたは $C_7 - C_{15}$ アリールアルキル基、置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数の弗素、 $OR^2$ 、 $CO_2R^2$ 、 $COR^2$ 、 $NR^2_2$ または $-OSiR^2_3$ を持っていたりもよい $C_2 - C_{10}$ アルケニル基、置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数の弗素、 $OR^2$ 、 $NR^2_2$ または $-OSiR^2_3$ を持っていたりもよい $C_2 - C_{10}$ アルキニル基、 $C_8 - C_{12}$ アルケニル基、 $PR^2_2$ 、 $B(OR^2)_2$ または $SnR^2_3$ 基（これら $R^2$ は相互に同じでも異なってもよく、それぞれ置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数の弗素、塩素、 $OR^2$ または $NR^2_2$ を持っていたりもよい $C_1 - C_4$ アルキルまたは $C_6$ アリールである）を意味するか、あるいは2個の $R^2$ が合体して

40

50

相互に環式基を形成し、あるいはさらに、好ましくは酸素、窒素または硫黄をヘテロ原子として含有しており、かつ置換基として、 $C_1 - C_6$ 炭化水素基またはヘテロ原子を持っ

てもよい $C_2 - C_9$ ヘテロ環式基を意味する場合のインダノンである。

極めて好ましいのは、式 I V において $R^1$  が置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数の弗素、 $OR^2$ または $NR^2$ を持っ

てもよい $C_6$ アリール基、弗素、塩素、 $OR^2$ または $NR^2$ を持っ

てもよい $C_7 - C_{10}$ アルキルアリールまたはアリールアルキル基、置換基として弗素、 $OR^2$ または $NR^2$ を持っ

てもよい $C_2 - C_8$ アルケニル、 $C_2 - C_8$ アルキニル基、置換基として弗素、 $OR^2$ または $NR^2$ を持っ

てもよい $C_8 - C_{10}$ アリールアルケニル基、 $OR^2$ 、 $SiR^2_3$ または $-OSiR^2_3$ 基（これら $R^2$ は相互に同じでも異なってもよく、それぞれ置換基として弗素、塩素、 $OR^{2a}$ または $NR^{2a}_2$ を持っ

てもよい $C_1 - C_4$ アルキルまたはフェニルである）、または好ましくは酸素、窒素、硫黄をヘテロ原子として有し、置換基として $C_1 - C_6$ 炭化水素基またはヘテロ原子を持っ

てもよい $C_2 - C_9$ ヘテロ環式基を意味し、

$R^3$  が不飽和 $C_2 - C_{14}$ 基、例えば、置換基として弗素、塩素、 $R^2$ 、 $OR^{2a}$ または $NR^{2a}_2$ を持っ

てもよい $C_6 - C_{14}$ アリール基、アルキル基部分が置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数の弗素、塩素、 $R^2$ 、 $OR^{2a}$ または $NR^{2a}_2$ を持っ

てもよく、アリール基部分が置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数の弗素、塩素、 $R^2$ 、 $OR^{2a}$ または $NR^{2a}_2$ を持っ

てもよい $C_7 - C_{10}$ アルキルアリールまたは $C_7 - C_{10}$ アリールアルキル基、置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数の弗素、塩素、 $R^2$ 、 $OR^{2a}$ または $NR^{2a}_2$ を持っ

てもよい $C_2 - C_8$ アルケニル基、置換基として単一の、または同じもしくは異なる複数の弗素、塩素、 $R^2$ 、 $OR^{2a}$ または $NR^{2a}_2$ を持っ

てもよい $C_2 - C_8$ アルキニル基、 $C_8 - C_{12}$ アリールアルケニル基、 $PR^{2a}_2$ 、 $B(OR^{2a})_2$ または $SnR^{2a}_2$ 基（これら $R^{2a}$ は相互に同じでも異なってもよく、それぞれ単一もしくは複数の弗素で置換されている直鎖もしくは分岐の $C_1 - C_4$ アルキル基または置換基として単一の、または同じもしくは複数の弗素または $R^{2a}$ を持っ

てもよいフェニル基を意味するか、あるいは2個の $R^{2a}$ が合体して環式基を形成する）、または好ましくは酸素、窒素または硫黄をヘテロ原子として有し、かつ置換基として $C_1 - C_4$ 基またはヘテロ原子を持っ

てもよい $C_1 - C_{14}$ ヘテロ環式基を意味し、

$Y^{10}$ 、 $Y^{11}$ 、 $Y^{12}$ がそれぞれ水素原子を意味する場合のインダノンである。

式 I V の具体例を、限定的にではなく、単に例示的に以下に示す。

2 - メチル - 7 - フェニル - 1 - インダノン、

2 - メチル - 7 - ( 1 - ナフチル ) - 1 - インダノン、

2 - メチル - 7 - ( 2 - ナフチル ) - 1 - インダノン、

2 - メチル - 7 - ( 2 - メチル - 1 - ナフチル ) - 1 - インダノン、

2 - メチル - 7 - ( 4 - メチル - 1 - ナフチル ) - 1 - インダノン、

2 - メチル - 7 - ( 4 - メトキシ - 1 - ナフチル ) - 1 - インダノン、

2 - メチル - 7 - ( 6 - メトキシ - 2 - ナフチル ) - 1 - インダノン、

2 - メチル - 7 - ( 4 - メチルフェニル ) - 1 - インダノン、

2 - メチル - 7 - ( 3 - メチルフェニル ) - 1 - インダノン、

2 - メチル - 7 - ( 2 - メチルフェニル ) - 1 - インダノン、

2 - メチル - 7 - ( 3 , 5 - ジメチルフェニル ) - 1 - インダノン、

2 - メチル - 7 - ( 2 , 3 - ジメチルフェニル ) - 1 - インダノン、

2 - メチル - 7 - ( 2 , 4 - ジメチルフェニル ) - 1 - インダノン、

2 - メチル - 7 - ( 2 , 5 - ジメチルフェニル ) - 1 - インダノン、

2 - メチル - 7 - ( 3 - プチルフェニル ) - 1 - インダノン、

2 - メチル - 7 - ( 4 - tert - プチルフェニル ) - 1 - インダノン、

2 - メチル - 7 - メシチル - 1 - インダノン、

2 - メチル - 7 - ( 4 - ビフェニル ) - 1 - インダノン、

2 - メチル - 7 - ( 3 - ビフェニル ) - 1 - インダノン、

2 - メチル - 7 - ( 2 - ビフェニル ) - 1 - インダノン、

10

20

30

40

50

2 - メチル - 7 - ( 3 , 5 - ジフェニルフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 4 - スチリル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 3 - スチリル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 2 - スチリル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 9 - アントラセニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 9 - フェナントレニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 2 - ヒドロキシフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 3 - ヒドロキシフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 2 , 4 - ジヒドロキシフェニル ) - 1 - インダノン、	10
2 - メチル - 7 - ( 3 , 5 - ジヒドロキシフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 4 - メトキシフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 3 - メトキシフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 2 - メトキシフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 2 , 4 - ジメトキシフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 3 , 5 - ジメトキシフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 3 , 4 , 5 - トリメトキシフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 4 - フェノキシフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 3 , 4 - メチレンジオキシフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 4 - チオアニシル ) - 1 - インダノン、	20
2 - メチル - 7 - ( 3 - チオアニシル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 4 - ニトロフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 3 - ニトロフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 2 - ニトロフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 4 - メチル - 3 - ニトロフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 4 - メトシキカルボニルフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 3 - メトシキカルボニルフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 2 - メトシキカルボニルフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 4 - カルボキシルフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 2 - カルボキシルフェニル ) - 1 - インダノン、	30
2 - メチル - 7 - ( 4 - ホルミルフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 4 - アセチルフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 4 - ピバロイルフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 4 - アミノフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 3 - アミノフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 2 - アミノフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 4 - ジメチルアミノフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 3 - ジメチルアミノフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 4 - ( 1 - ピロリジノ ) フェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 4 - ヒドラジノフェニル ) - 1 - インダノン、	40
2 - メチル - 7 - ( 4 - シアノフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 3 - シアノフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 2 - シアノフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 4 - トリフルオロメトキシフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 4 - フルオロフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 4 - ブロモフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 2 , 4 - ジフルオロフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 4 - クロロフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 3 , 5 - ジクロロフェニル ) - 1 - インダノン、	
2 - メチル - 7 - ( 4 - トリフルオロメチルフェニル ) - 1 - インダノン、	50



- 2 - メチル - 7 - ( 3 - トリフルオロメチルフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 3 , 5 - ビス ( トリフルオロメチル ) フェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 2 , 4 - ビス ( トリフルオロメチル ) フェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 2 - フリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 3 - フリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 5 - メチル - 2 - フリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( ベンゾフリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 2 - チオフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 5 - メチル - 2 - チオフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 3 - チオフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 5 - イソブチル - 2 - チオフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( ベンゾチオフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( N - メチル - 2 - ピロリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( N - メチル - 3 - ピロリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 2 - ピリジル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 3 - ピリジル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 4 - ピリジル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 2 - ピリミジル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 2 - キノリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 3 - キノリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 4 - イソキノリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 2 - チアゾリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 2 - ベンゾチアゾリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 2 - N - メチルイミダゾリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 2 - N - メチルベンゾイミダゾリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 2 - オキサゾリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( N - メチルトリアゾリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ベンジル - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( ヘキサ - 1 - エン - 6 - イル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( ヘキサ - 1 - エン - 1 - イル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ビニル - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 2 - トリメチルシリルエテン - 1 - イル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 2 - フェニルエチン - 1 - イル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 2 - t e r t - ブチルエチン - 1 - イル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - アリル - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 2 - トリメチルシリルエチン - 1 - イル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 2 - フェニルエテン - 1 - イル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - トリメチルスタニル - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - トリブチルスタニル - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - トリフェニルスタニル - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( ボロン酸ピナコールエステル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( ボロン酸トリメチレングリコールエステル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( B - カテコールボラン ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ジフェニルホスフィノ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ジブチルホスフィノ - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( メトキシフェニル - メチル - ホスフィノ ) - 1 - インダノン、  
 2 - エチル - 7 - フェニル - 1 - インダノン、  
 2 - エチル - 7 - ( 4 - トリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - エチル - 7 - ナフチル - 1 - インダノン、  
 2 - エチル - 7 - ( 2 - フリル ) - 1 - インダノン、

- 2 - イソプロピル - 7 - ( 2 - ピリジル ) - 1 - インダノン、  
 2 - イソプロピル - 7 - フェニル - 1 - インダノン、  
 2 - イソプロピル - 7 - ナフチル - 1 - インダノン、  
 2 - イソブチル - 7 - フェニル - 1 - インダノン、  
 2 - イソブチル - 7 - ナフチル - 1 - インダノン、  
 2 - シクロヘキシル - 7 - フェニル - 1 - インダノン、  
 2 - トリフルオロメチル - 7 - フェニル - 1 - インダノン、  
 2 - トリフルオロメチル - 7 - ( 4 - トリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - トリフルオロメチル - 7 - ナフチル - 1 - インダノン、  
 2 - トリフルオロメチル - 7 - ( 4 - メトキシフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - トリフルオロメチル - 7 - ( 3 , 5 - ビス ( トリフルオロメチル ) フェニル ) - 1 -  
 インダノン、  
 2 - メチル - 4 - メトキシ - 7 - フェニル - 1 - インダノン、  
 2 , 6 - ジメチル - 7 - フェニル - 1 - インダノン、  
 2 , 5 - ジメチル - 7 - フェニル - 1 - インダノン、  
 2 , 5 - ジメチル - 7 - p - トリル - 1 - インダノン、  
 2 , 5 - ジメチル - 7 - ( 2 - チオフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 5 - フェニル - 7 - ナフチル - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 5 , 7 - ジフェニル - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 7 - ( 4 - フルオロフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - メチル - 5 - ジフェニルホスフィノ - 7 - ( 4 - ニトロフェニル ) - 1 - インダノン  
 、  
 2 - メチル - 5 - クロロ - 7 - フェニル - 1 - インダノン、  
 2 , 6 - ジメチル - 7 - ( 4 - メトキシフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - エチル - 5 - ビニル - 7 - ( 2 - フリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - イソプロピル - 5 - トリフルオロメチル - 7 - フェニル - 1 - インダノン、  
 2 - シクロヘキシル - 5 - メチル - 7 - ( 2 - ピリジル ) - 1 - インダノン、  
 2 - トリフルオロメチル - 7 - ナフチル - 1 - インダノン、  
 2 - トリメチルシリル - 5 - イソプロピル - 7 - ( ボロン酸ピナコールエステル ) - 1 -  
 インダノン、  
 2 - ジメチルアミノ - 6 - シクロヘキシル - 7 - トリメチルスタニル - 1 - インダノン、  
 2 - エチル - 7 - ( 9 - フェナンセレンル ) - 1 - インダノン、  
 2 - エチル - 7 - ( 2 - ピリジル ) - 1 - インダノン、  
 2 - ブチル - 7 - フェニル - 1 - インダノン、  
 2 - ブチル - 7 - ( 4 - トリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - ブチル - 7 - ナフチル - 1 - インダノン、  
 2 - ブチル - 7 - ( 2 - フリル ) - 1 - インダノン、  
 2 - ブチル - 7 - ( p - フェナンセレンル ) - 1 - インダノン、  
 2 - ブチル - 7 - ( 2 - ピリジル ) - 1 - インダノン、  
 2 - エチル - 7 - ( 4 - t e r t - ブチルフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - n - プロピル - 7 - フェニル - 1 - インダノン、  
 2 - n - プロピル - 7 - ナフチル - 1 - インダノン、  
 2 - n - プロピル - 7 - ( 4 - t e r t - ブチルフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - n - プロピル - 7 - ( 4 - メチルフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - n - ブチル - 7 - フェニル - 1 - インダノン、  
 2 - n - ブチル - 7 - ナフチル - 1 - インダノン、  
 2 - n - ブチル - 7 - ( 4 - t e r t - ブチルフェニル ) - 1 - インダノン、  
 2 - n - ブチル - 7 - ( 4 - メチルフェニル ) - 1 - インダノン。

式 I、I a の、また式 II、II a のインダノンも、いずれも医薬および栽培植物保護剤  
 の分野における有効化合物と、メタロセンとの製造のための中間生成物として有用である

10

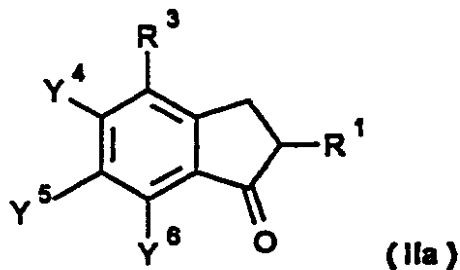
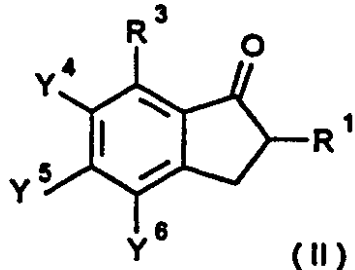
20

30

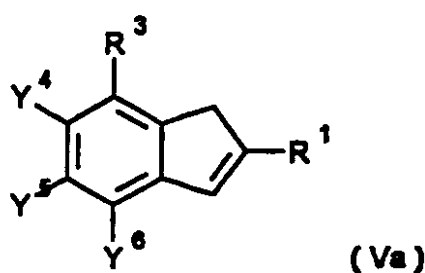
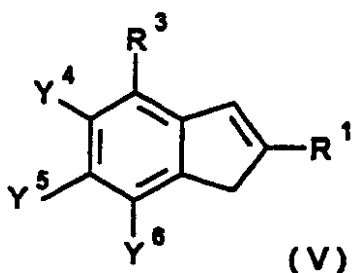
40

50

式II、IIaのインダノン、文献公知の方法（例えば、1989年VCH刊、R.C.ラロックのCompreh. Org. Transform. EP 629632号公報参照）により、容易に下式V、Vaのインデンに転化され得る。



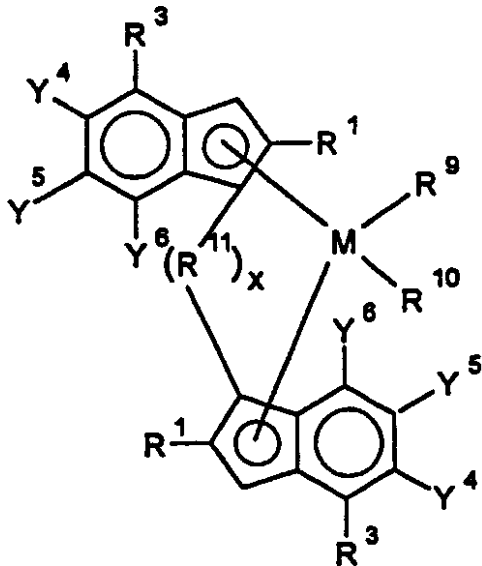
10



20

上記式II、IIa、V、Vaにおいて、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup>、Y<sup>5</sup>、Y<sup>6</sup>は、式II、IIaに関して前述した意味を有する。

メタロセンは、式V、Vaのインデンから、文献公知の方法（例えばEP 576970号、同629632号公報参照）により製造され得る。好ましいのは下式VIのブリッジされていない、あるいはブリッジされたメタロセンである。



30

40

式中のR<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、およびY<sup>6</sup>が式IIに関して前述した意味を有し、Mは元素周期表4、5または6族の遷移金属、例えばチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、ことにチタン、ジルコニウム、ハフニウム、なかんずくジルコニウムを意味する。

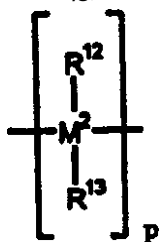
R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>は、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素、ヒドロキシ、ハロゲン、C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>基、例えばC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルコキシ、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>アリール、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>アリールオキシ、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルケニル、C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>アリールアルキル、C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>アルキルアリール、C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>アリールアルケニル、好ましくは水素、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>アルキル、ことにメチル、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>アルコキシ、C<sub>6</sub>アリール、C<sub>6</sub>アリールオキシ、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>ア

50

ルケニル、 $C_7 - C_{10}$ アリールアルキル、 $C_7 - C_{10}$ アルキルアリールまたはハロゲン、ことに塩素を意味し、

$x$  は 0 または 1 である。

$R^{11}$  は



10

で表わされ、かつこの式中の

$M^2$  が炭素、珪素、ゲルマニウムまたは錫、好ましくは珪素、炭素、ことに珪素を意味し、

$p$  が 1、2 または 3、好ましくは 1 または 2、ことに 1 であり、

$R^{12}$ 、 $R^{13}$  が相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素、ハロゲン、 $C_1 - C_{20}$ 基、例えば  $C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_6 - C_{14}$ アリール、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{12}$ アルケニル、 $C_7 - C_{20}$ アリールアルキル、 $C_7 - C_{20}$ アルキルアリール、 $C_6 - C_{10}$ アリールオキシ、 $C_1 - C_{10}$ フルオロアルキル、 $C_6 - C_{10}$ ハロアリールまたは  $C_2 - C_{10}$ アルキニルを意味し、

20

好ましくは水素、 $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_6 - C_{10}$ アリール、 $C_1 - C_6$ アルコキシ、 $C_7 - C_{10}$ アリールアルキル、 $C_7 - C_{10}$ アルキルアリール、ことに  $C_1 - C_6$ アルキルまたは  $C_6 - C_{10}$ アリールを意味するか、あるいはこれらが両者を結合する原子と共に環を形成するブリッジを意味し、

$R^3$  (複数) が相互に同じでも異なってもよいが、好ましくは相互に同じであって、それぞれヘテロ原子を持ってもよい  $C_6 - C_{40}$ アリール基を意味する。これはハロゲン化、ことに弗素化されていてもよい、またはハロゲン化、ことに弗素化  $C_1 - C_{20}$ 炭化水素基を持ってもよい  $C_6 - C_{40}$ アリール基、ことに弗素化  $C_6 - C_{20}$ 炭化水素基であるのが好ましい。 $R^3$  はそれぞれ弗素化されており、かつ/もしくは弗素化、ことに過弗素化されている  $C_1 - C_{10}$ 炭化水素基を意味するのが極めて好ましい。

30

ことに適当な式 V I のメタロセンは、以下の各分子部分を有する。すなわち、

$MR^9R^{10} \dots ZrCl_2$ 、 $Zr(CH_3)_2$ 、 $HfCl_2$ 、 $Hf(CH_3)_2$ 、

$R^1 \dots$  直鎖  $C_1 - C_{10}$ アルキル、

$Y^4$ 、 $Y^5$ 、 $Y^6 \dots$  水素、

$R^3 \dots$  4 - ( $C_4 - C_8$ アルキル)フェニル (ただし 4 - ( $C_4 - C_8$ アルキル)基部分は、分岐アルキル基、ことに *tert*-ブチル基であるのが好ましい)、

$R^{11} \dots$  ジメチルシリル、ジフェニルシリル、メチルフェニルシリル

さらに好ましいメタロセン V I のメタロセン組成分は、以下の各分子部分の組合わせである。すなわち、

$MR^9R^{10} \dots ZrCl_2$ 、 $Zr(CH_3)_2$ 、

40

$R^1 \dots C_1 - C_4$ アルキル、例えばメチル、エチル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、

$Y^6 \dots$  水素、

$Y^4$ 、 $Y^5 \dots$  水素、 $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_6 - C_{10}$ アリール、

$R^3 \dots$  4 - フルオロフェニル、3, 5 - ジフェニル、4 - トリフルオロメチルフェニル、3 - トリフルオロメチルフェニル、2 - トリフルオロクロロメチルフェニル、3, 5 - ジトリフルオロメチルフェニル、2, 6 - ジフルオロメチルフェニル、ペントトリフルオロエチルフェニル、2, 6 - ジペントフルオロエチルフェニル、モノ-、ジ-、トリ-、テトラフルオロナフチル、ペンタ (ペンタフルオロエチル)フェニル、

$R^{11} \dots$  ジメチルシランジイル、 $CH_2 - CH_2$ 、 $CH(CH_3) - CH_2$ 、 $CH(CH_3) - CH(CH_3) - CH_2$ 、

50

$_3) - CH(CH_3)$ 、 $C(CH_3)_2 - CH_2$ 、 $C(CH_3)_2 - C(CH_3)_2$ 。

2個のインデニル配位子に関して同じ意味を有する基は、他方と相互に同じであってもよくまたは異なってもよい（例えば、一方の $Y^6 = H$ である場合、他方の $Y = CH_3$ でもよく、一方の $Y^6 = CH_3$ である場合、他方の $Y^6 = C_2H_5$ であってもよい）

本発明により製造され得るメタロセンの具体例を、その範囲を限定するためではなく、単に例示的に以下に説明する。

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(4-フルオロフェニル)インデニル)ZrCl<sub>2</sub>、

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(3,5-ジフルオロフェニル)インデニル)ZrCl<sub>2</sub>、

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(2,6-ジフルオロフェニル)インデニル)ZrCl<sub>2</sub>、

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(ペンタフルオロフェニル)インデニル)ZrCl<sub>2</sub>、

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(4-トリフルオロメチルフェニル)インデニル)ZrCl<sub>2</sub>、

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)インデニル)ZrCl<sub>2</sub>、

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(2,6-ジトリフルオロメチルフェニル)インデニル)ZrCl<sub>2</sub>、

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(ペンタトリフルオロメチルフェニル)インデニル)ZrCl<sub>2</sub>、

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(4-ペンタフルオロエチルフェニル)インデニル)ZrCl<sub>2</sub>、

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(3,5-ジペンタフルオロエチルフェニル)インデニル)ZrCl<sub>2</sub>、

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(2,6-ジペンタフルオロエチルフェニル)インデニル)ZrCl<sub>2</sub>、

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(ペンタ(ペンタフルオロエチル)フェニル)インデニル)ZrCl<sub>2</sub>、

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(3,5-ジフルオロフェニル)-6-フェニルインデニル)ZrCl<sub>2</sub>、

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(3,5-ジフルオロメチルフェニル)-6-フェニルインデニル)ZrCl<sub>2</sub>、

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(4-ペンタフルオロエチルフェニル)-6-フェニルインデニル)ZrCl<sub>2</sub>、

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(3,5-ジペンタフルオロエチルフェニル)-6-フェニルインデニル)ZrCl<sub>2</sub>、

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(ペンタフルオロフェニル)-6-フェニルインデニル)ZrCl<sub>2</sub>、

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)-6-メチルインデニル)ZrCl<sub>2</sub>、

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)-6-イソプロピルインデニル)ZrCl<sub>2</sub>、

ジメチルシランジイルビス[1-(2-n-プロピル-4-(4-tert-ブチルフェニル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス[1-(2-n-ブチル-4-(4-tert-ブチルフェニル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス[1-(2-n-ペンチル-4-(4-tert-ブチルフェニル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、

10

20

30

40

50

50

ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4-(4-ペンタフルオロエチルフェニル)インデニル)ZrCl<sub>2</sub>、  
 ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4-(3,5-ジペンタフルオロエチルフェニル)インデニル)ZrCl<sub>2</sub>、  
 ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4-(ペンタフルオロフェニル)インデニル)ZrCl<sub>2</sub>、  
 1,2-エタンジイルビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、  
 1,2-エタンジイルビス(2-エチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、  
 1,2-エタンジイルビス(2-イソブチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、  
 1,2-エタンジイルビス(2-n-ブチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、  
 1,2-エタンジイルビス(2-sec-ブチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、  
 1,2-エタンジイルビス(2-メチル-4-(1-ナフチル)インデニル)ジルコニウムジクロリド、  
 1,2-エタンジイルビス(2-エチル-4-(1-ナフチル)インデニル)ジルコニウムジクロリド、  
 1,2-エタンジイルビス(2-イソブチル-4-(1-ナフチル)インデニル)ジルコニウムジクロリド、  
 1,2-エタンジイルビス(2-n-ブチル-4-(1-ナフチル)インデニル)ジルコニウムジクロリド、  
 1,2-エタンジイルビス(2-sec-ブチル-4-(1-ナフチル)インデニル)ジルコニウムジクロリド、  
 1,2-エタンジイルビス(2-メチル-4-(2-ナフチル)インデニル)ジルコニウムジクロリド、  
 1,2-エタンジイルビス(2-エチル-4-(2-ナフチル)インデニル)ジルコニウムジクロリド、  
 1,2-エタンジイルビス(2-イソブチル-4-(2-ナフチル)インデニル)ジルコニウムジクロリド、  
 1,2-エタンジイルビス(2-n-ブチル-4-(2-ナフチル)インデニル)ジルコニウムジクロリド、  
 1,2-エタンジイルビス(2-sec-ブチル-4-(2-ナフチル)インデニル)ジルコニウムジクロリド、  
 1,2-エタンジイルビス(2-メチル-4-フェナントリルインデニル)ジルコニウムジクロリド、  
 1,2-エタンジイルビス(2-エチル-4-フェナントリルインデニル)ジルコニウムジクロリド、  
 1,2-エタンジイルビス(2-イソブチル-4-フェナントリルインデニル)ジルコニウムジクロリド、  
 1,2-エタンジイルビス(2-n-ブチル-4-フェナントリルインデニル)ジルコニウムジクロリド、  
 1,2-エタンジイルビス(2-sec-ブチル-4-フェナントリルインデニル)ジルコニウムジクロリド、  
 1,2-エタンジイルビス(2-メチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)インデニル)ジルコニウムジクロリド、  
 1,2-エタンジイルビス(2-エチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)インデニル)ジルコニウムジクロリド、

10

20

30

40

50

1, 2 - エタンジイルビス (2 - n - ブチル - 4 - (3, 5 - ジメチルフェニル) インデニル) ジルコニウムジクロリド、

1, 2 - エタンジイルビス (2 - sec - ブチル - 4 - (3, 5 - ジメチルフェニル) インデニル) ジルコニウムジクロリド、

1, 2 - エタンジイルビス (2 - メチル - 4 - (4 - メチルフェニル) インデニル) ジルコニウムジクロリド、

1, 2 - エタンジイルビス (2 - エチル - 4 - (4 - メチルフェニル) インデニル) ジルコニウムジクロリド、

1, 2 - エタンジイルビス (2 - イソブチル - 4 - (4 - メチルフェニル) インデニル) ジルコニウムジクロリド、

10

1, 2 - エタンジイルビス (2 - n - ブチル - 4 - (4 - メチルフェニル) インデニル) ジルコニウムジクロリド、

1, 2 - エタンジイルビス (2 - sec - ブチル - 4 - (4 - メチルフェニル) インデニル) ジルコニウムジクロリド、

1, 2 - エタンジイルビス (2 - メチル - 4 - アントラセニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、

1, 2 - エタンジイルビス (2 - エチル - 4 - アントラセニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、

1, 2 - エタンジイルビス (2 - イソブチル - 4 - アントラセニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、

20

1, 2 - エタンジイルビス (2 - n - ブチル - 4 - アントラセニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、

1, 2 - エタンジイルビス (2 - sec - ブチル - 4 - アントラセニルインデニル) ジルコニウムジクロリド。

これらに対応するジメチルジルコニウム化合物、1, 2 - (1 - メチルエタンジイル)、1, 2 - (1, 1 - ジメチルエタンジイルまたは 1, 2 - (1, 2 - ジメチルエタンジイル)ブリッジを有する対応化合物も好ましい。

ジメチルシランジイルビス [1 - (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル)] ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス [1 - (2 - メチル - 4 - (1 - ナフチル) インデニル)] ジルコニウムジクロリド、

30

ジメチルシランジイルビス [1 - (2 - メチル - 4 - (2 - ナフチル) インデニル)] ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス [1 - (2 - メチル - 4 - (4 - メチルフェニル) インデニル)] ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス [1 - (2 - メチル - 4 - (3 - メチルフェニル) インデニル)] ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス [1 - (2 - メチル - 4 - (2 - メチルフェニル) インデニル)] ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス [1 - (2 - メチル - 4 - (4 - エチルフェニル) インデニル)] ジルコニウムジクロリド、

40

ジメチルシランジイルビス [1 - (2 - メチル - 4 - (3 - エチルフェニル) インデニル)] ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス [1 - (2 - メチル - 4 - (2 - エチルフェニル) インデニル)] ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス [1 - (2 - メチル - 4 - (4 - ブチルフェニル) インデニル)] ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス [1 - (2 - メチル - 4 - (4 - イソプロピルフェニル) インデニル)] ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス [1 - (2 - メチル - 4 - (3 - イソプロピルフェニル) イン

50



[illegible]

- ) インデニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 2 , 3 , 4 - トリメチルフェニル  
 ) インデニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - メシチルインデニル) ] ジルコニウ  
 ムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 3 , 5 - ジフェニルフェニル) イン  
 デニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 3 , 5 - ジイソプロピルフェニル  
 ) インデニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 4 - メトキシフェニル) インデニ  
 ル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 3 - メトキシフェニル) インデニ  
 ル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 2 - メトキシフェニル) インデニ  
 ル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 2 , 4 - ジメトキシフェニル) イン  
 デニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 3 , 5 - ジメトキシフェニル) イン  
 デニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 3 , 4 - ジメトキシフェニル) イン  
 デニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 3 , 4 , 5 - トリメトキシフェニ  
 ル) インデニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 2 , 4 , 6 - トリメトキシフェニ  
 ル) インデニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 4 - フェノキシフェニル) インデ  
 ニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 4 - イソプロボキシフェニル) イン  
 デニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 4 - フルオロフェニル) インデニ  
 ル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 3 - フルオロフェニル) インデニ  
 ル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 2 , 4 - ジフルオロフェニル) イン  
 デニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 3 , 5 - ジフルオロフェニル) イン  
 デニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 2 , 3 , 5 , 6 - テトラフルオロ  
 - 4 - メチルフェニル) インデニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 4 - N , N - ジメチルアミノフェ  
 ニル) インデニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 3 - N , N - ジメチルアミノフェ  
 ニル) インデニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 2 - N , N - ジメチルアミノフェ  
 ニル) インデニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 4 - ( 1 - ピロリジノ) フェニル  
 ) インデニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 4 - ( 1 - ピペリジノ) フェニル  
 ) インデニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 4 - トリフルオロメチルフェニル

10

20

30

40

50

[illegible]

- ル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 2 - オキサゾリル ) インデニル )  
 ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( N - メチル - 2 - ピロリル ) イン  
 デニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( N - メチル - 3 - ピロリル ) イン  
 デニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 2 - キノリル ) インデニル ) ] ジ  
 ルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 3 - キノリル ) インデニル ) ] ジ 10  
 ルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( イソキノリル ) インデニル ) ] ジ  
 ルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( N - メチルトリアゾリル ) インデ  
 ニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( N - メチル - 2 - イミダゾリル )  
 インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( N - メチル - 2 - ベンゾイミダゾ  
 リル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ブチルインデニル ) ] ジルコニウム 20  
 ジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - シクロヘキシルインデニル ) ] ジル  
 コニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - イソプロピルインデニル ) ] ジルコ  
 ニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ベンジルインデニル ) ] ジルコニウ  
 ムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - イソブチルインデニル ) ] ジルコニ  
 ウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( ヘキサ - 1 - エン - 6 - イル ) イン 30  
 デニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( ヘキサ - 1 - エン - 1 - イル ) イン  
 デニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ビニルインデニル ) ] ジルコニウム  
 ジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 2 - トリメチルシリルエテン - 1  
 - イル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 2 - フェニルエチン - 1 - イル )  
 インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 2 - t e r t - ブチルエチン - 1 40  
 - イル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - アリルインデニル ) ] ジルコニウム  
 ジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 2 - トリメチルシリルエチン - 1  
 - イル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 2 - フェニルエテン - 1 - イル )  
 インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( ジフェニルホスフィノ ) インデニ  
 ル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( ジブチルホスフィノ ) インデニル 50

[illegible]

[illegible]

ル) インデニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 4 - フェノキシフェニル ) インデ  
ニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - n - プロピル - 4 - フェニルインデニル ) ] ジル  
コニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - n - プロピル - 4 - ナフチルインデニル ) ] ジル  
コニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - n - プロピル - 4 - ( 4 - t e r t - ブチルフェ  
ニル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - n - プロピル - 4 - p - トリルインデニル ) ] ジル  
コニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 4 - イソプロポキシフェニル ) イン  
デニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 4 - フルオロフェニル ) インデニ  
ル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 3 - フルオロフェニル ) インデニ  
ル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 2 , 4 - ジフルオロフェニル ) イン  
デニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 3 , 5 - ジフルオロフェニル ) イン  
デニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 2 , 3 , 5 , 6 - テトラフルオロ  
- 4 - メチルフェニル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 4 - N , N - ジメチルアミノフェ  
ニル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 3 - N , N - ジメチルアミノフェ  
ニル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 2 - N , N - ジメチルアミノフェ  
ニル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 4 - ( 1 - ピロリジノ ) フェニル  
) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 4 - ( 1 - ピペリジノ ) フェニル  
) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 4 - トリフルオロメチルフェニル  
) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 3 - トリフルオロメチルフェニル  
) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 2 - トリフルオロメチルフェニル  
) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 3 , 5 - ビス ( トリフルオロメチ  
ル ) フェニル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 2 , 4 - ビス ( トリフルオロメチ  
ル ) フェニル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 3 - トリフルオロメトキシフェニ  
ル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 2 - エチル - 4 - トリフルオロメ  
トキシフェニル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 4 - ペンタフルオロエチルフェニ  
ル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 4 - チオアニシルフェニル ) イン

10

20

30

40

50

- デニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 3 - チオアニシルフェニル ) イン  
 デニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 2 - チオアニシルフェニル ) イン  
 デニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 2 - ピリジル ) インデニル ) ] ジ  
 ルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 3 - ピリジル ) インデニル ) ] ジ  
 ルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 4 - ピリジル ) インデニル ) ] ジ 10  
 ルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 2 - ピリミジル ) インデニル ) ]  
 ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 2 - フリル ) インデニル ) ] ジル  
 コニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 3 - フリル ) インデニル ) ] ジル  
 コニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 5 - メチル - 2 - フリル ) インデ  
 ニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 2 - ベンゾフリル ) インデニル ) 20  
 ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 2 - チオフェニル ) インデニル )  
 ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 3 - チオフェニル ) インデニル )  
 ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 5 - メチル - 2 - チオフェニル )  
 インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 5 - イソブチル - 2 - チオフェニ  
 ル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 2 - ベンゾチオフェニル ) インデ 30  
 ニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 2 - チアゾリル ) インデニル ) ]  
 ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 2 - ベンゾチアゾリル ) インデニ  
 ル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 2 - オキサゾリル ) インデニル )  
 ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( N - メチル - 2 - ピロリル ) イン  
 デニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( N - メチル - 3 - ピロリル ) イン 40  
 デニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 2 - キノリル ) インデニル ) ] ジ  
 ルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 3 - キノリル ) インデニル ) ] ジ  
 ルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( イソキノリル ) インデニル ) ] ジ  
 ルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( N - メチルトリアゾール ) インデ  
 ニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( N - メチル - 2 - イミダゾリル ) 50



- インデニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( N - メチル - 2 - ベンゾイミダゾ  
 リル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ブチルインデニル ) ] ジルコニウム  
 ジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - シクロヘキシルインデニル ) ] ジル  
 コニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - イソプロピルインデニル ) ] ジルコ  
 ニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ベンジルインデニル ) ] ジルコニウ  
 ムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - イソブチルインデニル ) ] ジルコニ  
 ウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( ヘキサ - 1 - エン - 6 - イル ) イン  
 デニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( ヘキサ - 1 - エン - 1 - イル ) イン  
 デニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ビニルインデニル ) ] ジルコニウム  
 ジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 2 - トリメチルシリルエテン - 1  
 - イル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 2 - フェニルエチン - - 1 - イル  
 ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 2 - tert - ブチルエチン - 1  
 - イル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 2 - エチル - 4 - アリルインデニ  
 ル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 2 - トリメチルシリルエチン - 1  
 - イル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 2 - フェニルエテン - 1 - イル )  
 インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( ジフェニルホスフィノ ) インデニ  
 ル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( ジブチルホスフィノ ) インデニル  
 ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( ジメチルホスフィノ ) インデニル  
 ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - イソプロピル - 4 - フェニルインデニル ) ] ジル  
 コニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - イソプロピル - 4 - ( 1 - ナフチル ) インデニル  
 ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - イソプロピル - 4 - ( 2 - ナフチル ) インデニル  
 ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - イソプロピル - 4 - ( 4 - メチルフェニル ) イン  
 デニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - イソプロピル - 4 - ( 3 , 5 - ジメチルフェニル  
 ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - イソプロピル - 4 - ( 4 - トリフルオロメチルフェ  
 ニル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - イソプロピル - 4 - ( 3 , 5 - トリフルオロメチ

- ル)フェニル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス[1-(2-イソプロピル-4-(4-メトキシフェニル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス[1-(2-イソプロピル-4-(2-フリル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス[1-(2-イソプロピル-4-(2-ピリジル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス[1-(2-イソプロピル-4-(2-チオフェニル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス[1-(2-イソプロピル-4-(2-オキサゾリル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス[1-(2-イソプロピル-4-アリルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス[1-(2-イソプロピル-4-シクロヘキシルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス[1-(2,4-ジイソプロピルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス[1-(2-イソプロピル-4-ブチルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス[1-(2-イソプロピル-4-ベンジルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス[1-(2-イソプロピル-4-(ヘキサ-1-エン-6-イル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス[1-(2-イソプロピル-4-(ヘキサ-1-エン-1-イル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス[1-(2-イソプロピル-4-ビニルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス[1-(2-イソプロピル-4-(2-トリメチルシリルエテン-1-イル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス[1-(2-イソプロピル-4-(2-フェニルエチン-1-イル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス[1-(2-イソプロピル-4-(2-tert-ブチルエチン-1-イル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス[1-(2-イソブチル-4-フェニルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス[1-(2-イソブチル-4-(1-ナフチル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス[1-(2-イソブチル-4-(2-ナフチル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス[1-(2-イソブチル-4-(4-メチルフェニル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス[1-(2-イソブチル-4-(3,5-ジメチルフェニル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス[1-(2-イソブチル-4-(4-トリフルオロメチルフェニル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス[1-(2-イソブチル-4-(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス[1-(2-イソブチル-4-(4-メトキシフェニル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス[1-(2-イソブチル-4-(2-フリル)インデニル)]

- ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - イソブチル - 4 - ( 2 - ピリジル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - イソブチル - 4 - ( 2 - チオフェニル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - イソブチル - 4 - ( 2 - オキサゾリル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - イソブチル - 4 - アリルインデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - イソブチル - 4 - シクロヘキシルインデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 , 4 - ジイソブチルインデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - イソブチル - 4 - ブチルインデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - イソブチル - 4 - ベンジルインデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - イソブチル - 4 - ( ヘキサ - 1 - エン - 6 - イル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - イソブチル - 4 - ( ヘキサ - 1 - エン - 1 - イル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - イソブチル - 4 - ビニルインデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - イソブチル - 4 - ( 2 - トリメチルシリルエテン - 1 - イル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - イソブチル - 4 - ( 2 - フェニルエチン - 1 - イル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - イソブチル - 4 - ( 2 - t e r t - ブチルエチン - 1 - イル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - トリフルオロメチル - 4 - フェニルインデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - トリフルオロメチル - 4 - ( 1 - ナフチル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - トリフルオロメチル - 4 - ( 2 - ナフチル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - トリフルオロメチル - 4 - ( 4 - メチルフェニル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - トリフルオロメチル - 4 - ( 3 , 5 - ジメチルフェニル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - トリフルオロメチル - 4 - ( 4 - トリフルオロメチルフェニル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - トリフルオロメチル - 4 - ( 3 , 5 - ビス ( トリフルオロメチル ) フェニル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - トリフルオロメチル - 4 - ( 4 - メトキシフェニル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - トリフルオロメチル - 4 - ( 2 - フリル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - トリフルオロメチル - 4 - ( 2 - ピリジル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - トリフルオロメチル - 4 - ( 2 - チオフェニル )

- インデニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - トリフルオロメチル - 4 - ( 2 - オキサゾリル )  
 インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - トリフルオロメチル - 4 - アリルインデニル ) ]  
 ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - トリフルオロメチル - 4 - シクロヘキシルインデ  
 ニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 , 4 - ビス ( トリフルオロメチルインデニル ) ] ジ  
 ルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - トリフルオロメチル - 4 - ブチルインデニル ) ] 10  
 ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - トリフルオロメチル - 4 - ベンジルインデニル )  
 ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - トリフルオロメチル - 4 - ( ヘキサ - 1 - エン -  
 6 - イル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - トリフルオロメチル - 4 - ( ヘキサ - 1 - エン -  
 1 - イル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - トリフルオロメチル - 4 - ビニルインデニル ) ]  
 ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - トリフルオロメチル - 4 - ( 2 - トリメチルシリ  
 ルエテン - 1 - イル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、 20  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - トリフルオロメチル - 4 - ( 2 - フェニルエチン  
 - 1 - イル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - トリフルオロメチル - 4 - ( 2 - tert - ブチ  
 ルエチン - 1 - イル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 , 5 - ジメチル - 4 - フェニルインデニル ) ] ジル  
 コニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 , 7 - ジメチル - 4 - フェニルインデニル ) ] ジル  
 コニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 , 6 - ジメチル - 4 - フェニルインデニル ) ] ジル 30  
 コニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 , 6 - ジメチル - 4 - ( 1 - ナフチル ) インデニル  
 ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 , 6 - ジメチル - 4 - ( 2 - ナフチル ) インデニル  
 ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 , 6 - ジメチル - 4 - ( 4 - メチルフェニル ) イン  
 デニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 , 6 - ジメチル - 4 - ( 4 - メトキシフェニル ) イン  
 デニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 , 6 - ジメチル - 4 - ( 2 - ピリジル ) インデニル 40  
 ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 , 7 - ジメチル - 4 - ( 1 - ナフチル ) インデニル  
 ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 , 7 - ジメチル - 4 - ( 2 - ナフチル ) インデニル  
 ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 , 7 - ジメチル - 4 - ( 2 - ピリジル ) インデニル  
 ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 6 - メトキシ - 4 - フェニルインデニル  
 ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルピス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 , 6 - ジフェニルインデニル ) ] ジル 50

- コニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 , 6 - ジフェニルインデニル ) ] ジル  
コニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - シクロヘキシル - 6 - メチル - 4 - フェニルイン  
デニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - メチル - 6 - ビニル - 4 - フェニルインデニル )  
] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - メチル - 6 - ベンジル - 4 - ナフチルインデニル  
) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - エチル - 5 - メチル - 4 - ( 3 , 5 - ジメチルフ  
ェニルインデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - フェニル - 4 - フェニルインデニル ) ] ジルコニ  
ウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - フェニル - 4 - ( 1 - ナフチル ) インデニル ) ]  
ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - フェニル - 4 - ( 2 - ナフチル ) インデニル ) ]  
ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - フェニル - 4 - ( 4 - メチルフェニル ) インデニ  
ル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - フェニル - 4 - ( 3 , 5 - ジメチルフェニル ) イン  
デニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - フェニル - 4 - ( 4 - トリフルオロメチルフェニ  
ル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - フェニル - 4 - ( 3 , 5 - ビス ( トリフルオロメ  
チル ) フェニル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - フェニル - 4 - ( 4 - メトキシフェニル ) インデ  
ニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - フェニル - 4 - ( 2 - フリル ) インデニル ) ] ジ  
ルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - フェニル - 4 - ( 2 - ピリジル ) インデニル ) ]  
ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - フェニル - 4 - ( 2 - チオフェニル ) インデニル  
) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - フェニル - 4 - ( 2 - オキサゾリル ) インデニル  
) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - フェニル - 4 - アリルインデニル ) ] ジルコニウ  
ムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - フェニル - 4 - シクロヘキシルインデニル ) ] ジ  
ルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - ( 2 , 4 - ジフェニルインデニル ) ] ジルコニウ  
ムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - フェニル - 4 - プチルインデニル ) ] ジルコニウ  
ムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - フェニル - 4 - ベンジルインデニル ) ] ジルコニ  
ウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - フェニル - 4 - ( ヘキサ - 1 - エン - 6 - イル )  
インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - フェニル - 4 - ( ヘキサ - 1 - エン - 1 - イル )  
インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - フェニル - 4 - ビニルインデニル ) ] ジルコニウ

[illegible]

- イル) インデニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - シクロヘキシル - 4 - ( 2 - t e r t - ブチルエチン - 1 - イル) インデニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - ブチル - 4 - フェニルインデニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - ブチル - 4 - ( 1 - ナフチル) インデニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - ブチル - 4 - ( 2 - ナフチル) インデニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - ブチル - 4 - ( 4 - メトキシフェニル) インデニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - ブチル - 4 - ( 3 , 5 - ジメチルフェニル) インデニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - ブチル - 4 - ( 4 - トリフルオロメチルフェニル) インデニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - ブチル - 4 - ( 3 , 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル) インデニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - ブチル - 4 - ( 4 - メトキシフェニル) インデニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - ブチル - 4 - ( 2 - フリル) インデニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - ブチル - 4 - ( 2 - ピリジル) インデニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - ブチル - 4 - ( 2 - チオフェニル) インデニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - ブチル - 4 - ( 2 - オキサゾリル) インデニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - ブチル - 4 - アリルインデニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - ブチル - 4 - シクロヘキシルインデニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 , 4 - ジブチルインデニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - ブチル - 4 - ベンジルインデニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - ブチル - 4 - ( ヘキサ - 1 - エン - 6 - イル) インデニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - ブチル - 4 - ( ヘキサ - 1 - エン - 1 - イル) インデニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - ブチル - 4 - ビニルインデニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - ブチル - 4 - ( 2 - トリメチルシリルエテン - 1 - イル) インデニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - ブチル - 4 - ( 2 - フェニルエチン - 1 - イル) インデニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - ブチル - 4 - ( 2 - t e r t - ブチルエチン - 1 - イル) インデニル) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) ] ジメチルジクロリド、  
 ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) ] ジルコニウム

- ムジエトキシド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル ) ] ジルコニウムジフェノキシド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 1 - ナフチル ) インデニル ) ] ジメチルジルコニウム、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 1 - ナフチル ) インデニル ) ] ジベンジルジルコニウム、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 1 - ナフチル ) インデニル ) ] ジルコニウム ビス ( ジメチルアミド ) 、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 2 - ナフチル ) インデニル ) ] ジルコニウム ビス ( ジエチルアミド ) 、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( ピリジル ) インデニル ) ] ジメチルジルコニウム、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 3 , 5 - ビス ( トリフルオロメチル ) フェニル ) インデニル ) ] ジメチルジルコニウム、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 3 , 5 - ビス ( トリフルオロメチル ) フェニル ) インデニル ) ] ジルコニウムジメトキシド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 3 , 5 - ジメチルフェニル ) インデニル ) ] ジメチルジルコニウム、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - ジメチルアミノ - 4 - フェニルインデニル ) ] ジメチルジルコニウム、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - N - ピペリノ - 4 - ナフチルインデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - トリメチルシリル - 4 - シクロヘキシルインデニル ) ] ジメチルジルコニウム、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - トリメチルシリルオキシ - 4 - フェニルインデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 , 6 - ジメチル - 4 - フェニルインデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 , 6 - ジフェニルインデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 , 5 - ジメチル - 4 - ナフチルインデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - シクロヘキシル - 6 - メチル - 4 - フェニルインデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 , 5 , 6 - トリメチル - 4 - フェニルインデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - イソプロピル - 5 , 6 - ジフルオロ - 4 - フェニルインデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
1 , 2 - エタンジイルビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
1 , 2 - エタンジイルビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル ) ] ジメチルジルコニウム、  
1 , 2 - エタンジイルビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 1 - ナフチル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
1 , 2 - エタンジイルビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 2 - ナフチル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
1 , 2 - エタンジイルビス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 3 , 5 - ビス ( トリフルオロメチル ) フェニル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
1 , 2 - エタンジイルビス [ 1 - ( 2 - ブチル - 4 - ( 2 - ピリジル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、



ルコニウムジクロリド、

1, 2 - エタンジイルビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 2 - フリル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、

1, 2 - エタンジイルビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 2 - チオフェニル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、

1, 2 - エタンジイルビス [ 1 - ( 2 - イソプロピル - 4 - ( 4 - メトキシフェニル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、

1, 2 - エタンジイルビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 4 - メチルフェニル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、

1, 2 - エタンジイルビス [ 1 - ( 2 - イソブチル - 4 - フェニルインデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、

1, 2 - エタンジイルビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 3 - ジメチルアミノフェニル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、

1, 2 - ブタンジイルビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、

1, 2 - ブタンジイルビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル ) ] ジメチルジルコニウム、

1, 2 - ブタンジイルビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 1 - ナフチル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、

1, 2 - ブタンジイルビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 2 - ナフチル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、

1, 2 - ブタンジイルビス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 3, 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、

1, 2 - ブタンジイルビス [ 1 - ( 2 - ブチル - 4 - ( 2 - ピリジル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、

1, 2 - ブタンジイルビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 2 - フリル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、

1, 2 - ブタンジイルビス [ 1 - ( 2 - フェニル - 4 - ( 2 - チオフェニル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、

1, 2 - ブタンジイルビス [ 1 - ( 2 - イソプロピル - 4 - ( 4 - メトキシフェニル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、

1, 2 - ブタンジイルビス [ 1 - ( 2, 5 - ジメチル - 4 - ( 4 - メチルフェニル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、

1, 2 - ブタンジイルビス [ 1 - ( 2 - イソブチル - 4 - フェニルインデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、

1, 2 - ブタンジイルビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 3 - ジメチルアミノフェニル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、

ビス [ 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル ] ジルコニウムジクロリド、

ビス [ 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル ] ジメチルジルコニウム、

ビス [ 2 - メチル - 4 - ( 1 - ナフチル ) インデニル ] ジルコニウムジクロリド、

ビス [ 2 - メチル - 4 - ( 2 - ナフチル ) インデニル ] ジルコニウムジクロリド、

ビス [ 2 - エチル - 4 - ( 3, 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル ) インデニル ] ジルコニウムジクロリド、

ビス [ 2 - ブチル - 4 - ( 2 - ピリジル ) インデニル ] ジルコニウムジクロリド、

ビス [ 2 - メチル - 4 - ( 2 - フリル ) インデニル ] ジルコニウムジクロリド、

ビス [ 2 - メチル - 4 - ( 2 - チオフェニル ) インデニル ] ジルコニウムジクロリド、

ビス [ 2 - イソプロピル - 4 - ( 4 - メトキシフェニル ) インデニル ] ジルコニウムジクロリド、

ビス [ 2 - メチル - 4 - ( 4 - メチルフェニル ) インデニル ] ジルコニウムジクロリド、

ビス [ 2 - イソブチル - 4 - フェニルインデニル ] ジルコニウムジクロリド、

10

20

30

40

50

ビス [ 2 - メチル - 4 - ( 3 - ジメチルアミノフェニル ) インデニル ] ジルコニウムジクロリド、  
 ビス [ 2 - メチル - 4 - ( 3 , 5 - ジメチルフェニル ) インデニル ] ジルコニウムジクロリド、  
 ビス [ 2 - N - ピペリジノ - 4 - ( 3 , 5 - ジメチルフェニル ) インデニル ] ジルコニウムジクロリド、  
 [ 2 - ブチル - 4 - ( 2 - ピリジル ) インデニル ] シクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、  
 [ 2 - エチル - 4 - ( 3 , 5 - ビス ( トリフルオロメチル ) フェニルインデニル ) - [ 1 - メチルボラートベンゼン ] ジルコニウムジクロリド、  
 [ 2 - メチル - 4 - ( 3 , 5 - ジメチルフェニル ) インデニル ] フルオレニルジルコニウムジクロリド、  
 [ 2 - イソブチル - 4 - ( 4 - メトキシフェニル ) インデニル ] - [ 2 - メチルインデニル ] ジルコニウムジクロリド、  
 [ 2 - シクロヘキシル - 4 - ( 3 - フルオロフェニル ) インデニル ) ] トリメチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、  
 [ 2 - フェニル - 4 - ( 3 - ジメチルアミノフェニル ) インデニル ] - [ t e r t - ブチルメチルシクロペンタジエニル ] ジルコニウムジクロリド、  
 メチルフェニルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 メチルフェニルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル ) ] ジメチルジルコニウム、  
 メチルフェニルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 1 - ナフチル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 メチルフェニルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 2 - ナフチル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 メチルフェニルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 3 , 5 - トリフルオロメチル ) フェニル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 メチルフェニルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - ブチル - 4 - ( 2 - ピリジル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 メチルフェニルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 2 - フリル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 メチルフェニルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 2 - チオフェニル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 メチルフェニルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - イソプロピル - 4 - ( 4 - メトキシフェニル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 メチルフェニルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 4 - メチルフェニル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 メチルフェニルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - イソブチル - 4 - フェニルインデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 メチルフェニルシランジイルビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 3 - ジメチルアミノフェニル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 イソプロピリデンビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 イソプロピリデンビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル ) ] ジメチルジルコニウム、  
 イソプロピリデンビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 1 - ナフチル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 イソプロピリデンビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 2 - ナフチル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、

10

20

30

40

50

イソプロピリデンビス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 イソプロピリデンビス [ 1 - ( 2 - ブチル - 4 - ( 2 - ピリジル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 イソプロピリデンビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 2 - フリル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 イソプロピリデンビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 2 - チオフェニル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 イソプロピリデンビス [ 1 - ( 2 - イソプロピル - 4 - ( 4 - メトキシフェニル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 イソプロピリデンビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 4 - メチルフェニル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 イソプロピリデンビス [ 1 - ( 2 - イソブチル - 4 - フェニルインデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 イソプロピリデンビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 3 - ジメチルアミノフェニル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイル [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル ) ] シクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイル [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル ) ] - [ ( 1 - ( 2 - メチルインデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイル [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル ) ] トリメチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイル [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル ) ] - [ tert - ブチルメチルシクロペンタジエニル ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイル [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル ) ] フルオレニルジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイル [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ナフチルインデニル ) ] テトラメチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイル [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 3 , 5 - ビストリフルオロメチル ) インデニル ) ] シクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイル [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 2 - ピリジル ) インデニル ) ] テトラメチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルシランジイル [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 2 , 4 - ジメトキシフェニル ) インデニル ) ] - [ 1 - メチルボラートベンゼン ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルゲルマンジイルビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルゲルマンジイルビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル ) ] ジメチルジルコニウム、  
 ジメチルゲルマンジイルビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 1 - ナフチル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルゲルマンジイルビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 2 - ナフチル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルゲルマンジイルビス [ 1 - ( 2 - エチル - 4 - ( 3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルゲルマンジイルビス [ 1 - ( 2 - ブチル - 4 - ( 2 - ピリジル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルゲルマンジイルビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 2 - フリル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルゲルマンジイルビス [ 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 2 - チオフェニル ) インデニル ) ] ジルコニウムジクロリド、

10

20

30

40

50

ジメチルゲルマンジイルビス〔 1 - ( 2 - イソプロピル - 4 - ( 4 - メトキシフェニル )  
 インデニル ) 〕ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルゲルマンジイルビス〔 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 4 - メチルフェニル ) インデニル ) 〕ジルコニウムジクロリド、  
 ジメチルゲルマンジイルビス〔 1 - ( 2 - イソブチル - 4 - フェニルインデニル ) 〕ジル  
 コニウムジクロリド、  
 ジメチルゲルマンジイルビス〔 1 - ( 2 - メチル - 4 - ( 3 - ジメチルアミノフェニル )  
 インデニル ) 〕ジルコニウムジクロリド、  
 さらに他の具体例は、上述したジルコノセンに対応するチタノセンおよびハフノセンである。

10

インダノンからインデンを介して製造されたメタロセンは、オレフィン重合のための高活性触媒である。配位子の置換構造に対応して、メタロセンは異性体混合物として得られる。重合のためには、メタロセンは純粋形態で使用されるのが好ましい。通常は、ラセマートの使用で充分である。

しかしながら、( + ) または ( - ) の純粋なエナンシオマー形態で使用することも可能である。ただし、メタロセンの形態的異性体は分離されるべきである。これら化合物の重合活性中心 ( 金属原子 ) は、通常、異なる特性の重合体をもたらすからである。一定の用途、例えば可撓性成形の場合、これは極めて重要である。

そこで、本発明は、少なくとも一種の共触媒と、少なくとも一種の立体剛性メタロセン化合物 I を含有する触媒の存在下に、少なくとも一種のオレフィンを重合させることによりポリオレフィンを製造する方法を提供する。本発明においてこの重合と称するのは、単独重合および共重合の両者を併わせ意味する。

20

本発明方法において好ましいのは、式  $R - CH = CH - R$  で表わされ、式中の  $R$  、 $R$  が相互に同じであっても異なってもよく、それぞれ水素原子または炭素原子数 1 から 10 の炭化水素基を意味するか、あるいは  $R$  、 $R$  が合体して単一もしくは複数の環を形成する場合の単一もしくは複数のオレフィンを重合することである。このようなオレフィンの例としては、炭素原子数 2 から 40、ことに 2 から 10 の 1 - オレフィン、例えばエチレン、プロピレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、4 - メチル - 1 - ペンテンまたは 1 - オクテン、スチレン、ジエン、例えば 1, 3 - ブタジエン、イソブレン、1, 4 - ヘキサジエン、または環式オレフィン、例えばノルボルネン、エチリデンノルボルネンである。本発明方法においては、エチレンまたはプロピレンを単独重合させること、あるいはエチレンを、単一もしくは複数の環式オレフィン、例えばノルボルネンおよび / または炭素原子数 3 から 20 の単一もしくは複数の環式 1 - オレフィン、例えばプロピレンおよび / または炭素原子数 4 から 20 の単一もしくは複数のジエン、例えば 1, 3 - ブタジエンまたは 1, 4 - ヘキサジエンと共重合させることである。このような共重合体の例としては、エチレン / ノルボルン共重合体、エチレン / プロピレン共重合体、エチレン / プロピレン / 1, 4 - ヘキサジエン共重合体が挙げられる。

30

重合反応は - 60 から 250、ことに 50 から 200 の温度で行なわれ、圧力は 0.5 から 2000 バール、ことに 5 から 64 バールとするのが好ましい。

重合は、溶液、塊状、懸濁液もしくは気相で、連続的に、またはバッチ式で単一もしくは複数工程で行なわれ得るが、気相重合または溶液重合が好ましい。

40

本発明方法において使用される触媒は、メタロセン化合物を含有する。広範囲のまたはマルチモードの分子量分布を示すポリオレフィンを製造するために、二種類またはそれ以上の複数メタロセン化合物の混合物を使用することも可能である。

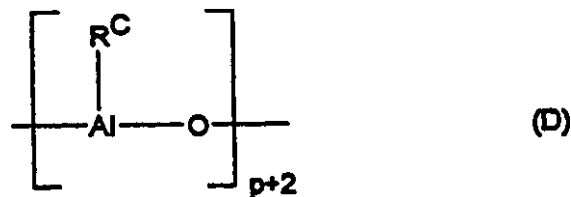
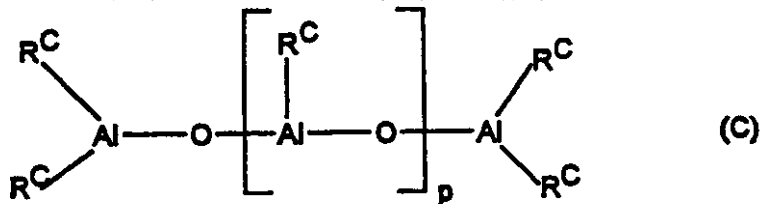
本発明方法に使用される適当な触媒は、原則的に、ルイス酸性の故に中性メタロセンをカチオンに転化させ、これを *labile coordination* ならしめ得る化合物であれば何でもよい。なお、この触媒またはこれから形成されるアニオンは、形成されるメタロセンアニオンと反応してはならない ( EP 4 276 97 号公報 )。使用される共触媒は、アルミニウム化合物および / または硼素化合物が好ましい。

この硼素化合物としては、式  $R^a_x N H_{4-x} B R^b_4$ 、 $R^a_x P H_{4-x} B R^b_4$ 、 $R^a_3 C B R^b_4$  また

50

は  $BR^b_4$  で表わされ、 $x$  が 1 から 4、ことに 3 を表わし、 $R^a$  ( 複数の場合 ) が相互に同じでも異なってもよいが、ことに同じであるのが好ましく、それぞれ  $C_1 - C_{10}$  アルキルまたは  $C_8 - C_{18}$  アリールを意味し、あるいは 2 個の基  $R^a$  がこれらを結合する原子と共に環を形成し、 $R^b$  ( 複数 ) が相互に同じでも異なってもよいが、ことに同じであるのが好ましく、アルキル、ハロアルキルまたは弗素により置換されていてもよい  $C_6 - C_{18}$  アリールを意味する場合の化合物であるのが好ましい。ことに  $R^a$  はエチル、プロピル、ブチルまたはフェニルを、 $R^b$  はフェニル、ペンタフルオロフェニル、3, 5 - ビストリフルオロメチルフェニル、メシチル、キシリルまたはトリルを意味するのが好ましい ( EP 2 770 03 号、同 2 770 04 号、同 4 266 38 号公報参照 )。

共触媒としては、アルミニウム化合物、例えばアルミノキサンおよび / またはアルミニウムアルキルを使用するのが好ましい。使用される共触媒は、アルミノキサン、ことに下式 C の直鎖式および / または下式 D の環式アルミノキサンであるのが好ましい。



ただし、式中の  $R^c$  は相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素あるいは  $C_1 - C_{20}$  炭化水素基、例えば  $C_1 - C_{18}$  アルキル、 $C_6 - C_{18}$  アリールまたはベンジル基を、 $p$  は 2 から 50、ことに 10 から 35 の整数を意味するのが好ましい。また  $R^c$  は相互に同じであり、それぞれ水素、メチル、イソブチル、フェニルまたはベンジル、ことにメチルを意味するのが好ましい。

複数の  $R^c$  が相互に異なる場合、メチルと水素、あるいはメチルとイソブチルであるのが好ましく、水素またはイソブチルは 0.01 から 40 % ( 基  $R^c$  の ) の数値範囲に在るのが好ましい。

アルミノキサンの製造方法は公知である。アルミノキサンの空間的構造は未詳である ( J . Am . Chem . Soc . 115 ( 1993 ) 4971 参照 ) であるが、連鎖および環が結合して大きい二次元ないし三次元構造を形成していると理解され得る。

製造方法がどのようなであれ、すべてのアルミノキサン溶液は、遊離形態または付加物の形態で存在する、未反応アルミニウム出発化合物を可変量で含有する。

重合反応における使用前に、メタロセン化合物は共触媒、ことにアルミノキサにより予備活性化され得る。これにより重合作用が著しく増大せしめられる。メタロセン化合物の予備活性は、溶液で行なわれるのが好ましく、この場合、メタロセン化合物は、不活性化炭化水素溶媒中のアルミノキサン溶液中に溶解するのが有利である。不活性化炭化水素は、芳香族でも脂肪族でもよいが、ことにトルエンを使用するのが好ましい。

上記溶液中におけるアルミノキサンの濃度ないし量割合は、溶液全量に対して、約 1 重量 % から飽和限度まで、ことに 5 から 30 重量 % である。メタロセンは、アルミノキサンに対して同等の割合で使用され得るが、アルミノキサン 1 モルに対して、 $10^{-4}$  から 1 モルの割合で使用されるのが好ましい。再活性化時間は 5 分から 60 時間、ことに 5 から 60 分間であり、また再活性化は - 78 から 100、ことに 0 から 80 の温度で行なわれる。

メタロセン化合物は、溶媒 1 dm<sup>3</sup> または反応器容積 1 dm<sup>3</sup> につき、遷移金属に対して 1

$10^{-3}$  から  $10^{-8}$  モル、ことに  $10^{-4}$  から  $10^{-7}$  モルの割合で使用するのが好ましい。上述した他の共触媒は、メタロセン化合物に対してほぼ等モル量で使用されるが、原則的にさらに高い割合で使用され得る。

アルミノキサンは、公知の方法により種々の態様で使用され得る。その一方法は、不活性溶媒（例えばトルエン）中において、アルミニウム炭化水素化合物および／またはヒドリドアルミニウム炭化水素化合物を水（気相、固体、または例えば結晶水として結合状態）と反応させることである。異なる基  $R^{\circ}$  を有するアルモキサンを製造するためには、例えば所望化合物に対応する 2 個の異なるアルミニウムトリアルキルを水と反応させる。

オレフィン中に存在する触媒毒を除去するためには、アルミニウム化合物、ことにトリメチルアルミニウムまたはトリエチルアルミニウムのようなアルミニウムアルキルを使用する精製処理が有利である。この精製は、重合反応混合物中で行なわれるか、あるいはアルミニウム混合物と接触させ、次いで重合反応混合物への添加前に除去することにより行なわれる。

分子量制御剤として、かつ／もしくは触媒活性を増大させるために、本発明方法において水素を添加し得る。これによりワックスのような低分子量ポリオレフィンを得ることができる。

本発明方法において、メタロセン化合物は、重合反応器外において、別工程として、適当な溶媒を使用して、共触媒と反応せしめられるのが好ましい。この工程において触媒を担体上に担持させることができる。

本発明方法における予備重合は、メタロセン化合物により行なわれ得るが、重合において使用される単一もしくは複数のオレフィンを使用して行なうのが好ましい。

本発明方法で使用する触媒は、担持触媒であるのが好ましい。この担体の使用により、例えば製造されるべきポリオレフィンの粒子形態の制御が可能ならしめられる。この場合、メタロセン化合物は、まず担体として担体と、次いで共触媒と反応させる。あるいは共触媒をまず担体上に担持させ、次いでメタロセン化合物と反応させることもできる。さらに、メタロセン化合物と共触媒の反応生成物を担体上に施すことも可能である。適当な担体材料は、例えばシリカゲル、酸化アルミニウム、固体アルミノキサンまたはその他の無機担体材料、例えば塩化マグネシウムである。その他の適当な担体材料は、ポリオレフィン微細粉末である。担持触媒は、例えば E P 5 6 7 9 5 2 号公報に記載されているような方法により製造され得る。

例えばアルミノキサンのような共触媒は、シリカゲル、酸化アルミニウム、固体アルミノキサン、その他の無機担体材料あるいはポリオレフィン微細粉末のような担体上に施こされ、次いでメタロセンと反応せしめられるのが好ましい。

無機担体としては、水素／酸素火炎中における元素ハロゲン化物の燃焼により得られた、あるいは特定の粒度分布および粒形状を有するシリカゲルとして得られる酸化物を使用することもできる。

担持触媒の製造は、例えば E P 5 7 8 8 3 8 号公報に記載されているように、60 パール定格圧のポンプ循環系、不活性ガス供給源、ジャケット冷却手段および上記ポンプ循環系における熱交換器を経由する第二冷却回路による熱制御手段を具備する耐爆性ステンレスチール反応器中において、下記のようにして行なわれ得る。ポンプ循環系は、反応器内容物を反応器底部の連結部を経て反応器内に吸引し、これをミキサー中に押出し、上昇管、熱交換器を経て再び反応器中に戻す。ミキサーは、入口部分において狭まり横断面積部分を有し、ここで流動速度が早められ、ここに生起せしめられる過流中に引込まれ、ここに 40 パールのアルゴン雰囲気下に一定量の水が給送され得る。反応はポンプ循環系中に設けられたサンプラーにより監視される。ただし、上述したのとは異なる反応器も原則的に使用され得る。

$16 \text{ dm}^3$  容積の上述反応器中に、 $5 \text{ dm}^3$  のデカンが不活性状態で装填される。25 において、 $0.5 \text{ dm}^3$  ( $5.2$  モル) のトリメチルアルミニウムをこれに添加し、次いでアルゴン流動床において 120 であらかじめ乾燥されたシリカゲル S D 3 2 1 6 - 3 0 (グレース社) 250 g を反応器中に導入し、攪拌器およびポンプ循環装置により均齊に

10

20

30

40

50

混合する。総量で76.5gの水を、3.25時間にわたり、15秒毎に0.1cm<sup>3</sup>の割合で添加する。アルゴンその他の気体によりもたらされる圧力は、圧力制御弁により10バールに維持される。水の全量が導入されてから、ポンプ循環系を停止させ、攪拌を25においてさらに5分間継続する。

このようにして製造された担持触媒は、n-デカン中における10%濃度の懸濁液として使用される。この懸濁液1cm<sup>3</sup>中におけるアルミニウム分は10.6ミリモルである。分離された固体分は31重量%の、懸濁媒体は0.1重量%のアルミニウムを含有する。担持触媒を製造するための他の方法が、上記EP578838号公報に記載されている。本発明のメタロセンは、次いで、これと共に溶解された担持触媒溶液を攪拌することにより、担持触媒上に施こされる。溶媒を除去し、これに代えて、触媒およびメタロセンが共に不溶性の炭化水素媒体を添加する。

担持触媒組成物を形成するための反応は、-20から+120、好ましくは0から100、ことに15から40で行なわれる。メタロセンは、脂肪族の不活性懸濁媒体、例えばn-デカン、ヘキサン、ヘプタンまたはディーゼル油中における1から40重量%濃度を有する懸濁液としての共触媒を、不活性溶媒、例えばトルエン、ヘキサン、ヘプタンまたはジクロロメタン中におけるメタロセン溶液またはメタロセン微細粉と合併することにより、担持共触媒と反応せしめられる。あるいはまた、メタロセン溶液を固体状共触媒と反応させることもできる。

反応は、不活性条件下において、5から120分、好ましくは10から60分、ことに10から30分の反応時間にわたって、烈しく攪拌することにより、例えば100/1から1000/1、ことに100/1から3000/1のAl/M<sup>1</sup>モル割合において攪拌することにより行なわれる。ことに本発明により可視領域における最大吸収を示すメタロセンを使用する場合、担持触媒組成物を調製する反応時間において、反応混合物の色の変化が生じ、これにより反応の進行の確認が行なわれ得る。

反応時間の終了後、supernatant溶液は、例えば濾過ないし傾しゃにより分離され得る。残存固体分は、不活性懸濁媒体、例えばトルエン、n-デカン、ヘキサン、ディーゼル油、またはジクロロメタンにより1から5個洗浄して、形成された触媒中における可溶性組成分、ことに未反応の、従って可溶性のメタロセンを除去する。

このようにして製造された担持触媒組成物は、真空乾燥粉末として再懸濁せしめられ、あるいは溶媒により湿潤状態に在る間に上述の不活性懸濁媒体中のいずれかにおける懸濁液として、重合反応混合物中に計量給送される。

重合が懸濁重合または溶液重合で行なわれる場合には、チーグラー低圧法用の慣用の不活性溶媒が使用される。重合は、例えば、脂肪族または芳香族炭化水素、ことにプロパン、ブタン、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、シクロヘキサンまたはメチルシクロヘキサン中に行なわれる。石油もしくは水素添加ディーゼル油留分も使用可能であり、トルエンも使用され得るが、重合は液状単量体中に行なうのが好ましい。

触媒、ことに担持触媒組成物（本発明によるメタロセンおよび担持触媒を含有）を添加する前に、さらに他のアルミニウムアルキル化合物、例えばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムまたはイソプレニルアルミニウムを反応器中に投入して重合反応混合物を不活性する（例えばオレフィン中の触媒毒を除去するために）ことも可能である。反応器容積1kg当たり、Al100から0.01ミリモルの割合で、トリイソブチルアルミニウムおよびトリエチルアルミニウムを重合体反応混合物に添加するのが好ましい。これにより、担持触媒の製造においてAl/M<sup>1</sup>の小さいモル割合を選定することが可能になる。不活性溶媒を使用する場合、単量体は気相もしくは液相で計量給送される。

以下の実施例において、便宜上以下の略号が使用される。

a c a                      アセチルアセトナート

9 - B B N ..... 9 - ボラビシクロ[3.3.1]ノナン

B n ..... ベンジル

B u ..... ブチル

10

20

30

40

50

i - B u	イソブチル	
t B u	三級ブチル	
C O D	1, 5 - シクロオクタジエン	
d b a	ジベンジリデンアセトン	
D B U	1, 8 - ジアザピシクロ [ 5 . 4 . 0 ] ウンデカ - 7 - エン	
d i g l y m e	ジエチレングリコールジメチルエーテル	
D M E	1, 2 - ジメトキシエタン	
D M F	ジメチルホルムアミド	
d p p e	1, 2 - ビス ( ジフェニルホスフィノ ) エタン	
d p p f	1, 1 - ビス ( ジフェニルホスフィノ ) フェロセン	10
d p p p	1, 3 - ビス ( ジフェニルホスフィノ ) プロパン	
E t .....	エチル	
H M P A	ヘキサメチルホスホルアミド	
M e .....	メチル	
M T B e	メチル - t e r t - ブチルエーテル	
N M P	N - メチル - 2 - ピロリジノン	
n o n a f l a t e	ノナフルオロブチルスルホナート	
O A c	アセタート	
P h .....	フェニル	
P T E	元素周期表	20
T f .....	トリフルオロメタンスルホナート	
T H F	テトラヒドロフラン	
T M S C l .....	トリメチルシリルクロリド	
t r i f l a t e .....	トリフルオロメタンスルホナート	
t r i g l y m e .....	トリエチレングリコールジメチルエーテル	

#### 実施例

本発明を以下の実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明がこれら実施例に限定されるべきではないことは言をまたない。

1. 7 - クロロ - 2 - メチル - 1 - インダノン ( 1 )
- 50 g ( 0 . 3 モル ) の 2 - クロロプロピオフェノン ( T e t r a h e d r o n 1978、1627におけるB. L. ジエンソンらの報文 ) と、24.55 ml ( 0 . 33 モル ) の 37 % 濃度ホルムアルデヒド溶液とを反応器に装填した。600 ml の水中における12 g の水酸化ナトリウム水溶液をこれに添加し、混合物を40において2.5時間撹拌した。相分離し、水性相をそれぞれ50 ml のメチレンクロリドで3回抽出し、合併有機相を1 N の H C l 溶液中で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。撹拌しながら、メチレンクロリド溶液を、2.25時間にわたって、加熱 ( 65 ) 濃硫酸400 g に添加し、この間にメチレンクロリドを蒸留分離した。添加完了後、65でさらに0.5時間撹拌を継続し、冷硫酸溶液を、室温において325 ml のエチレンクロリドと325 ml の水との氷冷混合液中に徐々に注下した。相分離後、硫酸溶液をそれぞれ250 ml のメチレンクロリドで抽出し、合併有機相を、それぞれ200 ml の飽和炭酸水素ナトリウム溶液、200 ml の水および200 ml の飽和塩化ナトリウム溶液で2回抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒除去後、褐色液体を、オイルポンプで搭頂を完全に真空にした10 cm ヴィグリュウカラムを経て蒸留除去し、これにより39.6 g の化合物 ( 1 ) を淡黄色液体として得た。次いでこれを徐々に結晶化した。
- B . P . = 95 ~ 98 ( 0 . 3 ~ 0 . 25 ミリバール )、m . p . = 42 ~ 43、<sup>1</sup>H - NMR ( 300 M H z、C D C l <sub>3</sub>、7.41 ( t、1 H )、7.28 ( m、1 H )、7.22 ( m、1 H )、3.31 ( m、1 H )、2.59 - 2.27 ( m、2 H )、1.25 ( d、J = 7.3 H z、3 H )
2. 7 - ブロモ - 2 - メチル - 1 - インダノン ( 2 )
- 実施例 1 と同様の方法で、78.2 g ( 0 . 37 モル ) の 2 - ブロモプロピオフェノンか



ら、57.2 gの化合物(2)を固体として得た(J. Org. Chem. 54 (1989) 5346におけるS. ワンらの報文)。M. P. = 55 ~ 61、<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz、CDCl<sub>3</sub>)、7.50 (1H)、7.37 (2H)、3.34 (m、1H)、2.96 - 2.6 (m、2H)、1.3 (d、3H)

3.2 - メチル - 7 - トリフルオロメタンスルホンオキシ - 1 - インダノン (3)

16.2 g (0.1 モル) の7 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - インダノン (Liebig's Ann. Chem. 1985、2116におけるG. プリングマンらの報文) を、150 ml の無水メチレンクロリド中の20 ml の無水ピリジンと共に反応器中に入れ、-78において、20 ml (0.12 モル) のトリフルオロメタンスルホン酸無水物をこれに添加し、この混合物を氷浴中において0 まで徐々に加温した。この反応混合物を20 で16時間攪拌し、次いで750 mlのエーテルで希釈し、沈殿ピリジニウム塩を濾別した。このエーテル相を、それぞれ100 mlの2 N塩酸で2回、それぞれ100 mlの水で2回、200 mlの飽和塩化ナトリウム溶液で1回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒除去し、残渣をヘプタン/エチルアセタート(9:1)を使用して、シリカゲルクロマトグラフィー処理に附して、27.1 gの表記化合物(3)を得た。

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz、CDCl<sub>3</sub>)、7.5 - 7.3 (3H)、3.3 (m、1H)、2.7 - 2.4 (m、2H)、1.3 (d、3H)

4.7 - イオド - 2 - メチル - 1 - インダノン (4)

実施例2と同様の方法で30.6 g (0.118 モル) の2 - イオドプロピオンフェノンから、(J. Org. Chem. 54 (1989) 5364におけるS. ワンらの報文に記載されているようにして、ただし環化は硫酸中でなくポリリン酸中で行なわれた) 12.8 gの表記化合物(4)を固体として得た。

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz、CDCl<sub>3</sub>)、7.50 - 7.30 (3H)、3.3 (m、1H)、2.9 - 2.6 (m、2H)、1.3 (d、3H)

5.7 - クロロ - 2 - ブチル - 1 - インダノン (5)

米国特許5489712号明細書またはSynth. Commun. 26 (1996) 1775におけるA. パタチャリアの報文に記載されている方法と同様にして、32.0 g (0.15 モル) の2 - クロロフェニルペンチルケトン(2 - クロロプロピオフェノンの製造と同様にして得られた) から、18.5 gの表記化合物(5)を得た。

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz、CDCl<sub>3</sub>)、7.5 - 7.4 (1H)、7.35 - 7.1 (2H)、3.3 - 3.1 (1H)、2.8 - 2.7 (2H)、2.7 - 2.5 (2H)、2.0 - 1.8 (1H)、1.55 - 1.2 (5H)、0.9 (t、3H)

6.7 - クロロ - 2 - シクロヘキシル - 1 - インダノン (6)

米国特許5489712号明細書またはSynth. Commun. 26 (1996) 1775におけるA. パタチャリアの報文に記載されている方法と同様にして、20.0 g (0.085 モル) の2 - クロロフェニルメチルシクロヘキシルケトン(2 - クロロプロピオフェノンと同様にして得られた) から、14 gの7 - クロロ - 2 - シクロヘキシル - 1 - インダノン(6)を得た。

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz、CDCl<sub>3</sub>)、7.47 - 7.25 (3H)、3.11 (dd、1H)、2.92 (dd、1H)、2.65 (m、1H)、2.10 - 1.98 (m、1H)、1.80 - 1.60 (m、4H)、1.46 - 1.0 (m、6H)

7.7 - クロロ - 2 - フェニル - 1 - インダノン (7)

実施例5と同様にして、23.0 g (0.1 モル) のベンジル - 2 - クロロフェニルケトン(7 - クロロプロピオフェノンと同様にして得られた) から、14.5 gの表記化合物(7)を得た。

8.7 - プロモ - 2 - イソプロピル - 1 - インダノン (8)

実施例5と同様にして、48.2 g (0.2 モル) の2 - プロモフェニル - 2 - メチルプロピルケトン(7 - プロモプロピオフェノンと同様にして得られた) から、48.2 g (0.2 モル) の表記化合物(8)を得た。

9.7 - プロモ - 2 - (2 - メチルプロピル) - 1 - インダノン (9)

実施例 5 と同様にして、25.5 g (0.1 モル) の 2 - ブロモフェニル - 3 - メチルブチルケトン (7 - ブロモプロピオフェノンと同様にして得られた) から、15.7 g の表記化合物 (9) を得た。

10. 7 - ブロモ - 5 - フルオロ - 2 - メチル - 1 - インダノン (10)

実施例 2 と同様にして、15 g (0.065 モル) の 2 - ブロモ - 4 - フルオロプロピオフェノンから、7.1 g の表記化合物 (10) を得た。

11. 5, 7 - ジクロロ - 2 - メチル - 1 - インダノン (11)

実施例 1 と同様にして、50 g (0.246 モル) の 2, 4 - ジクロロプロピオフェノンから、26.42 g の表記化合物 (11) を得た。

12. 6, 7 - ジクロロ - 2 - メチル - 1 - インダノン (12)

実施例 1 と同様にして、40 g (0.197 モル) の 2, 3 - ジクロロプロピオフェノンから、23.3 g の化合物 (12) を得た。

13. 7 - ブロモ - 2, 6 - ジメチル - 1 - インダノン (13)

実施例 2 と同様にして、10 g (0.044 モル) の 2 - ブロモ - 3 - メチルプロピオフェノンから、6.8 g の表記化合物 (13) を得た。

14. 7 - クロロ - 2 - メチル - 5 - トリフルオロメチル - 1 - インダノン (14)

実施例 1 と同様にして、16 g (0.067 モル) の 2 - クロロ - 4 - トリフルオロメチルプロピオフェノンから、4.5 g の表記化合物 (14) を得た。

15. 2 - メチル - 7 - フェニル - 1 - インダノン (15)

(a) 22.5 g (0.1 モル) の 7 - ブロモ - 2 - メチル - 1 - インダノン (2)、13.4 g (0.11 モル) のフェニルボロン酸および 23.3 g (0.22 モル) の炭酸ナトリウムを、反応器中における 380 ml のジメトキシエタンおよび 120 ml の水に添加し、この混合物を多数回脱気処理に附し、アルゴンで飽和させた。450 mg (2 ミリモル) の酢酸パラジウムおよび 1.05 g (4 ミリモル) のトリフェニルホスフィン (TPP) を添加し、反応混合物を 80 °C において 2 時間撹拌した。300 ml の水を添加した後、混合物をそれぞれ 250 ml のジエチルエーテルで 3 回抽出し、エーテル相をそれぞれ 100 ml の水で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を除去して、21.1 g の表記化合物 (15) を固体として得た。

M. P. = 81.5 ~ 83 °C、<sup>1</sup>H - NMR (300 MHz、CDCl<sub>3</sub>)、7.6 (t、1 H)、7.5 - 7.3 (m、6 H)、7.25 (1 H)、3.4 (m、1 H)、2.8 - 2.6 (m、2 H)、1.3 (d、3 H)

(b) 2.5 g (13.8 ミリモル) の 7 - クロロ - 2 - メチル - 1 - インダノン (1)、2.11 g (17.3 ミリモル) のフェニルボロン酸および 3.66 g (34.6 ミリモル) の炭酸ナトリウムを、反応器中における 40 ml の o - キシレンおよび 5 ml の水に添加し、混合物を複数回脱気処理に附し、アルゴンで飽和させた。1.55 mg (0.0069 ミリモル) の酢酸パラジウムおよび 7.3 mg (0.027 ミリモル) のトリフェニルホスフィンを添加した後、反応混合物を 100 °C において 8 時間撹拌した。それぞれ 2、4 および 6 時間の経過後、それぞれ等量の酢酸パラジウムおよびトリフェニルホスフィンを再び添加した。40 ml の水を添加してから相分離し、水性相をそれぞれ 40 ml のエーテルで抽出し、合併有機相を、40 ml の水と、40 ml の塩化ナトリウム飽和水溶液で洗浄し、硫酸マグネシウムで洗浄した。溶媒を除去して 2.9 g の表記化合物 (15) を固体として得た。<sup>1</sup>H - NMR は約 85 % の転化を示した。

(c) 0.9 g (5 ミリモル) の化合物 (1)、0.73 g (6 ミリモル) のフェニルボロン酸および 1.32 g (12.5 ミリモル) の炭酸ナトリウムを、反応器中における 15 ml のエチレングリコールおよび 3 ml の水に添加し、この混合物を複数回脱気処理に附し、アルゴンで飽和させた。33.7 mg (0.15 ミリモル) の酢酸パラジウムと、0.34 g (0.6 ミリモル) の (m - NaO<sub>3</sub>S - フェニル)<sub>3</sub>ホスフィン (TMSPPP) を添加し、この反応混合物を 125 °C で 5 時間撹拌し、水性相をそれぞれ 30 ml のエーテルで 5 回抽出し、合併エーテル相を 40 ml の水および 40 ml の塩化ナトリウム水溶液で抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒の除去により 0.76 g の化合物 (15)

10

20

30

40

50

）を固体として得た。

16. 2-ナフチル-7-(1-ナフチル)-1-インダノン(16)

(a) 実施例(15a)と同様にして、56.3g(0.25モル)の7-ブromo-2-メチル-1-インダノン(2)、47.3g(0.275モル)の1-ナフチルボロン酸および58g(0.55モル)の炭酸ナトリウムを、反応器中における水300mlとジメトキシエタン950mlに添加し、この混合物を複数回脱気処理に附し、アルゴンで飽和させた。560mg(2.5ミリモル)の酢酸パラジウムと、1.31g(5ミリグラム)のトリフェニルホスフィン(TPP)を添加し、この反応混合物を80℃で2時間撹拌した。700mlの水を添加し、この混合物をそれぞれ300mlの水および300mlの塩化ナトリウム水溶液で2回抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を除去して、63.3gの化合物(16)を固体として得た。

M.P. = 104 ~ 105℃、<sup>1</sup>H-NMR(300MHz、CDCl<sub>3</sub>)、7.9(d、2H)、7.65(m、1H)、7.6-7.25(m、7H)、3.5(m、1H)、2.9-2.6(m、2H)、1.25(d、3H)

(b) 実施例(15b)と同様にして、2.5g(13.8ミリモル)の7-クロロ-2-メチル-1-インダノン(1)、2.97g(17.3ミリモル)のナフチルボロン酸および3.66g(34.6ミリモル)の炭酸ナトリウムを、反応器中における40mlのo-キシレンおよび5mlの水に添加し、この混合物を複数回脱気処理に附し、アルゴンで飽和させた。1.55mg(0.0069ミリモル)の酢酸パラジウムと、7.3g(0.027ミリモル)のトリフェニルホスフィンを添加した後、反応混合物を100℃で8時間撹拌した。それぞれ2、4および6時間経過した後、それぞれに等量の酢酸パラジウムと、トリフェニルホスフィンを再び添加した。40mlの水を添加してから、相分離し、水性相をそれぞれ40mlのエーテルで3回抽出し、合併有機相を40mlの水と40mlの塩化ナトリウム飽和水溶液で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を除去して、3.26gの表記化合物(16)を固体として得た。

(c) 2.5g(13.8ミリモル)の7-クロロ-2-メチル-1-インダノン(1)、2.86g(16.6ミリモル)のナフチルボロン酸、0.22g(0.68ミリモル)のテトラブチルアンモニウムブロミド、および3.66g(34.6ミリモル)の炭酸ナトリウムを、反応器中のo-キシレン40mlに添加し、反応混合物を複数回脱気処理し、アルゴンで飽和させた。1.55mg(0.0069ミリモル)の酢酸パラジウムおよび7.3mg(0.027ミリモル)のトリフェニルホスフィンを添加し、この反応混合物を125℃において9時間撹拌した。40mlの水を添加し、相分離し、水性相をそれぞれ40mlのエーテルで3回抽出し、合併有機相を40mlの水と、40mlの塩化ナトリウム飽和水溶液により洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を除去することにより、3.38gの表記化合物(16)を固体として得た。

(d) 実施例(15c)と同様にして、2.5g(13.84ミリモル)の化合物(1)、2.86g(16.6ミリモル)のナフチルボロン酸および3.66g(34.6ミリモル)の炭酸ナトリウムを、反応器中の41mlのエチレングリコールおよび8.3mlの水に添加し、この反応混合物を複数回脱気処理し、アルゴンで飽和させた。1mg(0.0046ミリモル)の酢酸パラジウムおよび10.4mg(0.0184ミリモル)のTMSPPを添加して、反応混合物を125℃において5時間撹拌した。水性相をそれぞれ50mlのエーテルで2回抽出し、合併エーテル相を40mlの水および40mlの塩化ナトリウム飽和水溶液で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を除去して、3.08gの表記化合物(16)を固体として得た。

17. 7-(3,5-ジメチルフェニル)-2-メチル-1-インダノン(17)

実施例(16b)と同様にして、16.25g(0.09モル)の化合物(1)、14.85g(0.1モル)の3,5-ジメチルフェニルボロン酸、21.2g(0.2モル)の炭酸ナトリウムを、反応器中のo-キシレン240mlおよび水80mlに添加し、混合物を複数回脱気処理に附し、アルゴンで飽和させる。101mg(0.45ミリモル)の酢酸パラジウムおよび472mg(1.8ミリモル)のTPPを添加し、この反応混合

10

20

30

40

50

物を100で8時間攪拌し、2、4および6時間後、それぞれ等量の酢酸パラジウムおよびTPPを再度添加した。150mlの水を添加して相分離し、水性相をそれぞれ200mlのエーテルで3回抽出し、合併エーテル相を200mlの水および200mlの塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥して、溶媒を除去することにより20.3gの表記化合物(17)を油状体として得た。

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz、 $\text{CDCl}_3$ )、7.55 (t、1H)、7.4 (m、1H)、7.23 (1H)、7.05 (m、2H)、7.02 (1H)、3.34 (m、1H)、2.78 - 2.64 (m、2H)、2.35 (s、6H)、1.27 (d、3H)  
18.7 - (3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル) - 2 - メチル - 1 - インダノン (18)

10

実施例(15a)と同様にして、6.75g (0.03モル)の化合物(2)、8.5g (0.033モル)の3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸、および7.0g (0.066モル)の炭酸ナトリウムを、反応器中のジメトキシエタン120mlおよび水360mlの水から成る混合物に添加し、混合物を複数回脱気処理し、アルゴンで飽和させた。120mg (0.5ミリモル)の酢酸パラジウムおよび282mg (1.1ミリモル)のTPPを添加し、この反応混合物を、80において2時間攪拌し、水150mlを添加し、これを、それぞれ150mlのジエチルエーテルで3回抽出し、合併エーテル相を、それぞれ150mlの水で3回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を除去して、9.93gの表記化合物(18)を油状体として得た。

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz、 $\text{CDCl}_3$ )、7.9 (s、2H)、7.66 (t、1H)、7.53 (dd、1H)、7.3 - 7.24 (2H)、3.46 (m、1H)、2.83 - 2.70 (m、2H)、1.29 (d、3H)

20

19.2 - メチル - 7 - (2 - ナフチル) - 1 - インダノン (19)

実施例(16b)と同様にして、2.16g (0.012モル)の化合物(1)、2.27g (0.0132モル)の2 - ナフチルボロン酸および2.8g (0.0246モル)の炭酸ナトリウムを、反応器中のエチレングリコール40mlおよび水8mlに添加し、この混合物を複数回脱気処理に附し、アルゴンで飽和させた。13.5mg (0.06ミリモル)の酢酸パラジウムおよび0.102g (0.18ミリモル)のTMSPPを添加し、この反応混合物を125で2時間攪拌した。40mlの水を添加し、この水性相をそれぞれ50mlのエーテルで4回抽出し、合併エーテル相を50mlの水および50mlの塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を除去して、3.0gの表記化合物を結晶化可能な油状体として得た。

30

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz、 $\text{CDCl}_3$ )、7.92 (m、4H)、7.62 (2H)、7.56 - 7.49 (m、2H)、7.46 (dd、1H)、7.39 (d、1H)、3.45 (m、1H)、2.84 - 2.68 (m、2H)、2.35 (s、6H)、1.33 (d、3H)

20.7 - (4 - メトキシフェニル) - 2 - メチル - 1 - インダノン (20)

実施例(16d)と同様にして、3.84g (0.021モル)の化合物(1)、3.58g (0.024モル)の4 - メトキシフェニルボロン酸、4.98g (0.047モル)の炭酸ナトリウムを、反応器中のエチレングリコール60mlおよび水10mlに添加し、この混合物を複数回脱気処理に附し、アルゴンで飽和させた。23.9mg (0.106ミリモル)の酢酸パラジウムおよび0.12g (0.21ミリモル)のTMSPPを添加し、この反応混合物を125において2時間攪拌した。60mlの水を添加し、この水性相をそれぞれ60mlのエーテルで4回抽出し、合併エーテル相を60mlの水および60mlの塩化ナトリウム飽和水溶液で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を除去して、3.75gの表記化合物(20)を油状体として得た。

40

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz、 $\text{CDCl}_3$ )、7.55 (t、1H)、7.40 (m、2H)、7.36 (m、1H)、7.24 (m、1H)、6.94 (m、2H)、3.84 (s、3H)、3.39 (m、1H)、2.77 - 2.63 (m、2H)、1.28 (d、3H)

50

## 21. 2-メチル-7-(4-メチルフェニル)-1-インダノン(21)

実施例(16d)と同様にして、3.61g(0.020モル)の化合物(1)、3.0g(0.022モル)の4-メチルフェニルボロン酸、4.66g(0.044モル)の炭酸ナトリウムを、反応器中のエチレングリコール60mlおよび水12mlに添加し、混合物を複数回脱気処理に附し、アルゴンで飽和させた。22.4mg(0.1ミリモル)の酢酸パラジウムおよび0.114g(0.2ミリモル)のTMSPPを添加し、この反応混合物を125で2時間撹拌した。60mlの水を添加し、これをそれぞれ50mlのエーテルで4回抽出し、合併エーテル相を50mlの水および50mlの塩化ナトリウム飽和水溶液で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を除去して、4.5gの表記化合物(21)を固体として得た。

10

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ )、7.56(t, 1H)、7.42-7.14(m, 6H)、3.40(m, 1H)、2.78-2.64(m, 2H)、2.40(s, 3H)、1.28(d, 3H)

## 22. 2-メチル-7-(2-チエニル)-1-インダノン(22)

実施例(15a)と同様にして、11.25g(0.05モル)の化合物(2)、13.4g(0.055モル)のチオフェニルボロン酸および11.7g(0.011モル)の炭酸ナトリウムを、反応器中のジメトキシエタン190mlおよび水60mlに添加し、この混合物を複数回脱気処理に附し、アルゴンで飽和させた。225mg(1ミリモル)の酢酸パラジウムおよび0.609g(2ミリモル)のトリス(o-トリルフェニル)ホスフィン添加し、この反応混合物を80において2時間撹拌した。150mlの水を添加し、これをそれぞれ100mlのジエチルエーテルで4回抽出し、合併エーテル相をそれぞれ50mlの水で2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を除去して、8.6gの表記化合物(21)を油状体として得た。

20

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ )、7.6(t, 1H)、7.5-7.3(m, 6H)、7.25(1H)、3.4(m, 1H)、2.8-2.6(m, 2H)、1.3(d, 3H)

## 23. 2-メチル-7-(2-フラニル)-1-インダノン(23)

実施例22と同様にして、33.7g(0.15モル)の化合物(2)、18.5g(0.165モル)のフラニルボロン酸および34.9g(0.33モル)の炭酸ナトリウムを、反応器中のジメトキシエタン570mlと、水180mlの混合物に添加し、この混合物を複数回脱気処理に附し、アルゴンで飽和させた。675mg(3ミリモル)の酢酸パラジウムおよび1.83g(6ミリモル)のトリス(o-トリルフェニル)ホスフィンを添加し、この反応混合物を80で2時間撹拌した。450mlの水を添加し、これをそれぞれ300mlのジエチルエーテルで4回抽出し、合併エーテル相をそれぞれ200mlの水で2回洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を除去して、27.06gの表記化合物(23)を油状体として得た。

30

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ )、7.86(m, 2H)、7.5(t, 1H)、7.51(m, 1H)、7.4-7.2(m, 2H)、3.37(m, 1H)、2.78-2.66(m, 2H)、1.32(d, 3H)

## 24. 2-メチル-7-(2-ピリジル)-1-インダノン(24)

16.9g(75ミリモル)の化合物(2)および20g(90ミリモル)の2-トリメチルスタニルピリジンを、反応器中のテトラヒドロフラン165mlに添加し、この混合物を複数回脱気処理に附し、アルゴンで飽和させた。350mg(0.37ミリモル)のトランス-ジ( $\mu$ -アセタト)ビス[o-(ジ-o-トリルホスフィノ)ベンジル]ジパラジウム(II)を添加し、この反応混合物を24時間還流加熱した。200mlの水を添加し、それぞれ150mlのジエチルエーテルで4回抽出し、合併エーテル相を100mlの水および100mlの塩化クロリド飽和水溶液で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を除去し、60、0.1ミリバールで24時間乾燥(トリメチレンスタニルプロミドの除去)して、15.07gの表記化合物(24)を油状体として得た。

40

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ )、8.66(m, 2H)、7.66-7.20

50

( 5 H )、3 . 4 0 ( m、1 H )、2 . 7 8 - 2 . 6 4 ( m、2 H )、1 . 2 5 ( d、3 H )

2 5 . 2 - メチル - 7 - ( 2 - メチルフェニル ) - 1 - インダノン ( 2 5 )

実施例 ( 1 6 d ) と同様に、2 . 0 g ( 0 . 0 1 1 ミリモル ) の 2 - メチルフェニルボラン酸および 2 . 6 g ( 2 4 . 6 ミリモル ) を、反応器中のエチレングリコール 5 5 m l に添加し、この混合物を複数回脱気処理に附し、アルゴンで飽和させた。1 8 m g ( 0 . 0 9 ミリモル ) の酢酸パラジウムおよび 0 . 1 5 g ( 0 . 2 7 ミリモル ) の T M S P P を添加し、この混合物を 1 2 5 で 2 時間撹拌した。6 0 m l の水を添加し、この水性相をそれぞれ 6 0 m l のエーテルで 4 回抽出し、合併エーテル相を 6 0 m l の水および 6 0 m l の塩化ナトリウム飽和水溶液で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を除去して、2 . 1 g の表記 2 - メチル - 7 - ( 2 - メチルフェニル ) - 1 - インダノンを固体として得た。

10

$^1\text{H}$  - NMR ( 3 0 0 M H z、C D C l<sub>3</sub> )、7 . 6 6 - 7 . 1 0 ( m、7 H )、3 . 4 8 ( m、1 H )、2 . 8 6 - 2 . 6 4 ( m、2 H )、2 . 1 3 / 2 . 1 1 ( s、3 H、立体異性体 )、1 . 3 3 / 1 . 2 9 ( d、3 H、立体異性体 )

2 6 . 2 - メチル - 7 - ( 4 - ジメチルアミノフェニル ) - 1 - インダノン ( 2 6 )

実施例 2 2 と同様に、8 . 0 g ( 0 . 0 3 2 モル ) の化合物 ( 2 )、5 . 8 5 g ( 0 . 0 3 8 モル ) の 4 - ジメチルアミノフェニルボラン酸および 7 . 4 g ( 0 . 0 7 モル ) の炭酸ナトリウムを、反応器中のジメトキシエタン 1 2 2 m l および水 3 7 m l に添加した。この混合物を複数回脱気処理に附し、アルゴンで飽和させた。1 4 2 m g ( 0 . 6 ミリモル ) の酢酸パラジウムおよび 3 8 5 m g ( 1 . 3 ミリモル ) のトリス ( o - トリルフェニル ) ホスフィンを添加し、この混合物を 8 0 で 4 時間撹拌した。1 5 0 m l の水を添加し、これをそれぞれ 5 0 m l のジエチルエーテルで 4 回抽出し、合併エーテル相をそれぞれ 5 0 m l の水で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を除去し、中性酸化アルミニウム ( ジクロロメタン ) を経てカラム濾過して、6 . 5 g の表記 2 - メチル - 7 - ( 4 - ジメチルアミノフェニル ) - 1 - インダノンを油状体として得た。

20

$^1\text{H}$  - NMR ( 3 0 0 M H z、C D C l<sub>3</sub> )、7 . 5 8 - 7 . 2 4 ( m、5 H )、6 . 7 8 ( d、2 H )、3 . 3 8 ( m、1 H )、3 . 0 1 ( s、6 H )、2 . 7 8 - 2 . 6 5 ( m、2 H )、1 . 2 8 ( d、2 H )

2 7 . 2 - メチル - 7 - ( 2 , 3 - ジメチルフェニル ) - 1 - インダノン ( 2 7 )

30

実施例 ( 1 6 d ) と同様に、2 . 0 g ( 0 . 0 1 1 モル ) の化合物 ( 1 )、1 . 9 5 g ( 0 . 0 1 3 モル ) の 2 , 3 - ジメチルフェニルボラン酸および 2 . 6 g ( 2 4 . 6 ミリモル ) の炭酸ナトリウムを、反応器中のエチレングリコール 5 5 m l および水 5 m l に添加し、この混合物を複数回脱気処理に附し、アルゴンで飽和させた。1 8 m g ( 0 . 0 9 ミリモル ) の酢酸パラジウムおよび 0 . 1 5 g ( 0 . 2 7 ミリモル ) の T M S P P を添加し、この反応混合物を 1 2 5 で 2 時間撹拌した。6 0 m l の水を添加し、この水性相をそれぞれ 6 0 m l のエーテルで 4 回抽出し、合併エーテル相をそれぞれ水 6 0 m l、塩化ナトリウム飽和水溶液 6 0 m l で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を除去して、2 . 9 g の表記 2 - メチル - 7 - ( 2 , 3 - ジメチルフェニル ) - 1 - インダノンを固体として得た。

40

$^1\text{H}$  - NMR ( 3 0 0 M H z、C D C l<sub>3</sub> )、7 . 6 1 - 6 . 9 2 ( m、6 H )、3 . 4 0 ( m、1 H )、2 . 8 0 - 2 . 6 0 ( m、2 H )、2 . 3 4 / 2 . 3 2 ( s、3 H、立体異性体 )、1 . 9 7 / 1 . 9 3 ( s、3 H、立体異性体 )、1 . 2 6 / 1 . 2 3 ( d、3 H、立体異性体 )

2 8 . 2 - メチル - 7 - ( 4 - ビニルフェニル ) - 1 - インダノン ( 2 8 )

実施例 ( 1 6 d ) と同様に、2 . 0 g ( 0 . 0 1 1 モル ) の化合物 ( 1 )、1 . 9 2 g ( 0 . 0 1 3 モル ) の 4 - スチレンボロン酸および 2 . 6 g ( 2 4 . 6 ミリモル ) の炭酸ナトリウムを、反応器中のエチレングリコール 5 5 m l および水 5 m l に添加し、混合物を複数回の脱気処理に附し、アルゴンで飽和させた。1 8 m g ( 0 . 0 9 ミリモル ) の酢酸パラジウムおよび 0 . 1 5 g ( 0 . 2 7 ミリモル ) の T M S P P を添加し、この反応

50

混合物を 125 で 2 時間撹拌した。60 ml の水を添加して、この水性相をそれぞれ 60 ml のエーテルで 4 回抽出し、合併エーテル相を水 60 ml および 60 ml の塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を除去して 2.2 g の表記 2 - メチル - 7 - (4 - ビニルフェニル) - 1 - インダノンを得た。

$^1\text{H}$  - NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )、7.60 - 7.26 (m, 7H)、6.78 (dd, 1H)、5.81 (d, 1H)、5.28 (d, 1H)、3.42 (m, 1H)、2.80 - 2.67 (m, 2H)、1.31 (d, 3H)

29.2 - メチル - 7 - (4 - トリフルオロメチルフェニル) - 1 - インダノン (29) 実施例 (16d) と同様にして、6.28 g (0.035 モル) の化合物 (1)、7.6 g (0.040 モル) の 4 - トリフルオロメチルフェニルボロン酸および 8.16 g (77.3 ミリモル) の炭酸ナトリウムを、反応器中のエチレングリコール 160 ml および水 17 ml に添加し、混合物を複数回の脱気処理に附し、アルゴンで飽和させた。57 mg (0.283 ミリモル) の酢酸パラジウムと、0.47 g (0.848 ミリモル) の TMSPP を添加し、この反応混合物を 125 で 2 時間撹拌した。170 ml の水を添加して、この水性相を、それぞれ 100 ml のエーテルで 4 回抽出し、合併エーテル相を 60 ml の水および 60 ml の塩化ナトリウム飽和水溶液で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を除去して 9.54 g の表記 2 - メチル - 7 - (4 - トリフルオロメチルフェニル) - 1 - インダノンを得た。

$^1\text{H}$  - NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )、7.80 - 7.26 (m, 7H)、3.42 (m, 1H)、2.80 - 2.67 (m, 2H)、1.31 (d, 3H)

30.2 - メチル - 7 - (4 - ビフェニル) - 1 - インダノン (30)

実施例 (15a) と同様にして、6.75 g (0.03 モル) の化合物 (2)、6.53 g (0.033 モル) の 4 - ビスフェニルフェニルボロン酸および 7.0 g (0.066 モル) の炭酸ナトリウムを、反応器中の水 36 ml に添加し、この混合物を複数回の脱気処理に附し、アルゴンで飽和させた。120 mg (0.5 ミリモル) の酢酸パラジウムおよび 282 mg (1.1 ミリモル) の TPP を添加し、この反応混合物を 80 で 2 時間撹拌した。150 ml の水を添加し、この水性相をそれぞれ 150 ml のジエチルエーテルで 3 回抽出し、合併エーテル相をそれぞれ 150 ml の水で 3 回抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を除去して 7.78 g の表記 2 - メチル - 7 - (4 - ビフェニル) - 1 - インダノン (31) を得た。

$^1\text{H}$  - NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )、7.67 - 7.17 (12H)、3.49 - 3.17 (m, 1H)、2.80 - 2.67 (m, 2H)、1.30 (d, 3H)

31.2 - メチル - 7 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 1 - インダノン (31)

実施例 (16d) と同様にして、2.0 g (0.011 モル) の化合物 (1)、2.31 g (0.013 モル) の 4 - tert - ビスフェニルフェニルボロン酸および 2.6 g (24.6 ミリモル) の炭酸ナトリウムを、反応器中のエチレングリコール 55 ml、水 5 ml に添加し、混合物を複数回の脱気処理に附し、アルゴンで飽和させた。18 mg (0.09 ミリモル) の酢酸パラジウムおよび 0.15 g (0.27 ミリモル) の TMSPP を添加し、この反応混合物を 125 で 2 時間撹拌した。60 ml の水を添加し、この水性相をそれぞれ 60 ml のエーテルで 4 回抽出し、合併エーテル相を、60 ml と 60 ml の塩化ナトリウム飽和水溶液で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を除去して 2.8 g の表記 2 - メチル - 7 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 1 - インダノンを得た。

$^1\text{H}$  - NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )、7.60 - 7.26 (m, 7H)、3.42 (m, 1H)、2.80 - 2.67 (m, 2H)、1.31 (9H)、1.28 (d, 3H)

32.2 - メチル - 7 - (3,5 - ジフルオロフェニル) - 1 - インダノン (32)

2.25 g (0.01 モル) の 7 - ブロモ - 2 - メチル - 1 - インダノン (2)、1.74 g (0.011 モル) の 3,5 - ジフルオロフェニルボロン酸および 2.33 g (0.022 モル) の炭酸ナトリウムを、反応器中のジメトキシエタン 38 ml および水 12 ml

10

20

30

40

50

1 に添加し、混合物を複数回の脱気処理に附し、アルゴンで飽和させた。45 mg (0.2 ミリモル) の酢酸パラジウムおよび 0.1 g (0.4 ミリモル) のトリフェニルホスフィン (TPP) を添加し、この反応混合物を 80 で 2 時間攪拌した。50 ml の水を添加し、水性相をそれぞれ 30 ml のジエチルエーテルで 3 回抽出し、合併エーテル相を水で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を除去して 2.4 g の表記 2 - メチル - 7 - (3, 5 - ジフルオロフェニル) - 1 - インダノン を固体として得た。

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )、7.62 - 7.31 (m, 6H)、3.43 (m, 1H)、2.8 - 2.6 (m, 2H)、1.29 (d, 3H)、33.2 - ブチル - 7 - フェニル - 1 - インダノン (33)

実施例 (16d) と同様にして、10.02 g (0.045 モル) の 2 - ブチル - 7 - クロロ - 1 - インダノン、6.58 g (0.054 モル) のフェニルボラン酸および 11.9 g (0.122 モル) の炭酸ナトリウムを、反応器中のエチレングリコール 135 ml および水 27 ml に添加し、混合物を複数回の脱気処理に附し、アルゴンで飽和させた。5 mg (0.022 ミリモル) の酢酸パラジウムおよび 0.051 g (0.09 ミリモル) の TPP を添加し、この反応混合物を 125 で 5 時間攪拌した。120 ml の水を添加し、水性相をそれぞれ 100 ml のエーテルで 4 回抽出し、合併エーテル相を 50 ml の水と、50 ml の塩化ナトリウム飽和水溶液で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を除去して 12.0 g の表記化合物 (33) を油状体として得た。

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )、7.58 (t, 1H)、7.47 - 7.35 (6H)、7.28 - 7.23 (1H)、3.34 (dd, 1H)、2.83 (dd, 1H)、2.65 (m, 1H)、1.94 (m, 1H)、1.41 (m, 5H)、0.91 (t, 3H)

34.2 - ブチル - 7 - (1 - ナフチル) - 1 - インダノン (34)

実施例 (16d) と同様にして、10.02 g (0.045 モル) の 2 - ブチル - 7 - クロロ - 1 - インダノン、10.06 g (0.0585 モル) の 1 - ナフチルボロン酸および 11.9 g (0.122 モル) の炭酸ナトリウムを、反応器中のエチレングリコール 135 ml および水 27 ml に添加し、混合物を複数回の脱気処理に附し、アルゴンで飽和させた。5 mg (0.022 ミリモル) の酢酸パラジウムおよび 0.051 g (0.09 ミリモル) の TPP を添加し、この反応混合物を 125 で 5 時間攪拌した。120 ml の水を添加し、水性相をそれぞれ 100 ml のエーテルで 4 回抽出し、合併エーテル相を、50 ml の水と、50 ml の塩化ナトリウム飽和水溶液で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を除去して 12.2 g の表記化合物 (34) を油状体として得た。

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )、7.93 (d, 2H)、7.71 - 7.20 (8H)、3.39 (m, 1H)、2.92 (m, 1H)、2.64 (m, 1H)、1.88 (m, 1H)、1.41 (m, 5H)、0.93 (t, 3H)

35.2 - シクロヘキシル - 7 - フェニル - 1 - インダノン (35)

実施例 (16d) と同様にして、2.73 g (0.011 モル) の 2 - シクロヘキシル - 7 - クロロインダノン、1.59 g (0.013 モル) のフェニルボラン酸および 2.6 g (24.6 ミリモル) の炭酸ナトリウムを、反応器中のエチレングリコール 5 ml および水 5 ml に添加し、混合物を複数回の脱気処理に附し、アルゴンで飽和させた。18 mg (0.09 ミリモル) の酢酸パラジウムおよび 0.15 g (0.27 ミリモル) の TPP を添加し、この反応混合物を 125 において 2 時間攪拌した。60 ml の水を添加し、水性相をそれぞれ 60 ml のエーテルで抽出し、合併エーテル相を 60 ml の水および 60 ml の塩化ナトリウム飽和水溶液で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を除去して、2.9 g の表記 2 - シクロヘキシル - 7 - フェニル - 1 - インダノン を得た。

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )、7.60 - 7.16 (m, 8H)、3.11 (dd, 1H)、2.92 (dd, 1H)、2.65 (m, 1H)、2.10 - 1.98 (m, 1H)、1.80 - 1.60 (m, 4H)、1.46 - 1.0 (m, 6H)

36.2 - シクロヘキシル - 7 - (1 - ナフチル) - 1 - インダノン (36)



実施例 ( 1 6 d ) と同様にして、2 . 7 3 g ( 0 . 0 1 1 モル ) の 2 - シクロヘキシル - 7 - クロロ - インダノン、2 . 2 4 g ( 0 . 0 1 3 モル ) のナフチルボラン酸、および 2 . 6 g ( 2 4 . 6 ミリモル ) の炭酸ナトリウムを、反応器中のエチレングリコール 5 5 m l および水 5 m l に添加し、混合物を複数回の脱気処理に附し、アルゴンで飽和させた。1 8 m g ( 0 . 0 9 ミリモル ) の酢酸パラジウムおよび 0 . 1 5 g ( 0 . 2 7 ミリモル ) の T M S P P を添加し、この反応混合物を 1 2 5 で 2 時間撹拌した。6 0 m l の水を添加し、水性相をそれぞれ 6 0 m l のエーテルで 4 回抽出し、合併エーテル相を 6 0 m l の水および 6 0 m l の塩化ナトリウム飽和水溶液で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を除去して、3 . 0 g の表記 2 - シクロヘキシル - 7 - ( 1 - ナフチル ) - 1 - インダノンを得た。

10

$^1\text{H}$  - NMR ( 3 0 0 M H z 、 C D C l <sub>3</sub> ) 、 7 . 9 2 - 7 . 2 0 ( 1 0 H ) 、 3 . 1 1 ( d d 、 1 H ) 、 2 . 9 2 ( d d 、 1 H ) 、 2 . 6 5 ( m 、 1 H ) 、 2 . 1 0 - 1 . 9 8 ( m 、 1 H ) 、 1 . 8 0 - 1 . 6 0 ( m 、 4 H ) 、 1 . 4 6 - 1 . 0 ( m 、 6 H )

3 7 . 2 - メチル - 4 - ( 1 - ナフチル ) インダノン ( 3 7 )

1 . 3 g ( 3 3 ミリモル ) の水素化硼素ナトリウムを、0 において、1 2 g ( 4 4 ミリモル ) の化合物 ( 1 6 ) を T H F / メタノール ( 2 : 1 ) 1 0 0 m l に溶解させた溶液に添加し、これを室温において 1 8 時間撹拌した。この反応混合物を 1 0 0 g の氷上に注下し、p H 値が 1 になるまで濃塩酸を添加し、これをジエチルエーテルで複数回抽出した。合併有機相を炭酸水素ナトリウム飽和水溶液、水および塩化ナトリウム飽和水溶液で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。この粗生成物を 2 0 0 m l のトルエン中に投入し、0 . 5 g の p - トルエンスルホン酸と混合し、水分離器で 2 時間還流加熱した。この反応混合物を 5 0 9 m l の炭酸水素ナトリウム飽和水溶液で 3 回洗浄し、溶媒を減圧下に除去した。固体残渣を少量のペンタンで洗浄し、減圧下に乾燥した。これにより 1 0 . 3 g の表記化合物 ( 3 7 ) が無色結晶として得られた。

20

m . p . = 1 4 3 、  $^1\text{H}$  - NMR ( 3 0 0 M H z 、 C D C l <sub>3</sub> ) 、 7 . 9 2 - 7 . 1 8 ( 1 0 H ) 、 6 . 1 1 ( m 、 1 H ) 、 3 . 4 2 ( s 、 2 H ) 、 2 . 0 7 ( 3 H )

上記実施例 3 7 と同様にして下記インデンを製造した。

3 8 . 2 - メチル - 4 - ( または 7 ) - フェニルインデン ( 3 8 ) 、

3 9 . 2 - メチル - 4 - ( または 7 ) - ( 4 - メトキシフェニル ) インデン ( 3 9 ) 、

4 0 . 2 - メチル - 4 - ( または 7 ) - ( 4 - メチルフェニル ) インデン ( 4 0 ) 、

4 1 . 2 - メチル - 4 - ( または 7 ) - ( 2 - メチルフェニル ) インデン ( 4 1 ) 、

4 2 . 2 - メチル - 4 - ( または 7 ) - ( 2 , 3 - ジメチルフェニル ) インデン ( 4 2 )

、

4 3 . 2 - メチル - 4 - ( または 7 ) - ( 3 , 5 - ビス ( トリフルオロメチル ) フェニル ) インデン ( 4 3 ) 、

4 4 . 2 - メチル - 4 - ( または 7 ) - ( 3 , 5 - ジメチルフェニル ) インデン ( 4 4 )

、

4 5 . 2 - メチル - 4 - ( または 7 ) - ( 3 , 5 - ジフルオロフェニル ) インデン ( 4 5 ) 、

4 6 . 2 - メチル - 4 - ( または 7 ) - ( 2 - ナフチル ) インデン ( 4 6 ) 、

4 7 . 2 - メチル - 4 - ( または 7 ) - ( 4 - N , N - ジメチルアミノフェニル ) インデン ( 4 7 ) 、

4 8 . 2 - メチル - 4 - ( または 7 ) - ( 4 - トリフルオロメチルフェニル ) インデン ( 4 8 ) 、

4 9 . 2 - メチル - 4 - ( または 7 ) - ( 4 - t e r t - ブチルフェニル ) インデン ( 4 9 ) 、

5 0 . 2 - メチル - 4 - ( または 7 ) - ( 4 - ビフェニル ) インデン ( 5 0 ) 、

5 1 . 2 - メチル - 4 - ( または 7 ) - ( 2 - フラニル ) インデン ( 5 1 ) 、

5 2 . 2 - メチル - 4 - ( または 7 ) - ( 2 - チエニル ) インデン ( 5 2 ) 、

5 3 . 2 - メチル - 4 - ( または 7 ) - ( 2 - ピリジル ) インデン ( 5 3 ) 、

30

40

50

54. 2 - ブチル - 4 - (または7) - フェニルインデン (54)、  
55. 2 - ブチル - 4 - (または7) - (1 - ナフチル) インデン (55)、  
56. 2 - シクロヘキシル - 4 - (または7) - フェニルインデン (56)、  
57. 2 - シクロヘキシル - 4 - (または7) - (1 - ナフチル) インデン (57)、  
58. ジメチルシランジイルビス (2 - メチル - 4 - (1 - ナフチル) インデニル) - ジルコニウムジクロリド (58)

ブチルリチウムの20%濃度トルエン溶液14.4 ml (50ミリモル)を、室温において、トルエン100 mlおよびTHF 5 mlに溶解させた10 g (38ミリモル)の化合物(37)の溶液に添加し、これを80℃に2時間加熱した。この懸濁液を0℃に冷却し、2.5 g (19ミリモル)のジメチルジクロロシランと混合した。反応混合物を80℃においてさらに1時間加熱し、次いで水50 mlで洗浄した。減圧下に溶媒を除去し、残渣を-20℃においてヘプタンから再結晶させ、無色結晶として8.2 gの配位子を得た。8.0 g (14ミリモル)の配位子を70 mlのジエチルエーテルに溶解させ、室温において、ブチルリチウムの20%濃度トルエン溶液10.5 mlと混合し、次いで3時間還流加熱した。減圧下に溶媒を除去し、残渣を50 mlのヘキサンと共にG3 Schlenkフリッドで濾別し、50 mlのヘキサンので洗浄し、乾燥(0.1ミリバール、20℃)した。このジリチウム塩を-78℃において、80 mlのメチレン中、3.2 g (14ミリモル)のジルコニウムテトラクロリド懸濁液に添加し、18時間にわたって室温にまで加温した。この混合物を上記G3フリッドで濾別し、残渣を、総量400 mlのメチレンクロリド少しずつ添加して抽出した。合併濾液から大部分の溶媒を減圧下に除去し、メチレンクロリドから晶出沈殿した結晶を単離した。これにより、ラセマート：メソ比が1：1の化合物(58)が1.5 gの量で得られた。メチレンクロリドからの再結晶により、黄色結晶のラセミ錯体を得た。

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )、7.94 - 7.10 (m, 20 H)、6.49 (s, 2 H)、2.22 (s, 6 H)、1.36 (6 H)

59. ジメチルシランジイルビス (2 - メチル - 4 - (3, 5 - ビストリフルオロメチル) - (フェニル) インデニル) ジルコニウムジクロリド (59)

実施例58と同様にして、2 - メチル - 7 - (3, 5 - ビス(トリフルオロメチル) - フェニル) インデンをジメチルシリルでブリッジされた対応するジルコノセンに転化した。

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )、8.11 - 6.91 (m, 12 H)、6.84 / 6.72 (s, 2 H)、2.50 / 2.27 (s, 6 H)、1.52 - 1.30 (m, 6 H)

60. ジメチルシランジイルビス (2 - メチル - 4 - (3, 5 - ジメチルフェニル) - インデニル) ジルコニウムジクロリド (60)

実施例58と同様にして、2 - メチル - 7 - (3, 5 - ジメチルフェニル) インデンをジメチルシリルでブリッジされた対応するジルコノセンに転化した。

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )、7.67 - 6.84 (m, 14 H)、2.47 - 2.27 (m, 18 H)、1.47 - 1.25 (m, 6 H)

61. ジメチルシランジイルビス (2 - メチル - 4 - (4 - メトキシフェニル) - インデニル) ジルコニウムジクロリド (61)

実施例58と同様にして、2 - メチル - 7 - (4 - メトキシフェニル) インデンを、ジメチルシリルでブリッジされた対応するジルコノセンに転化した。

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )、7.54 - 6.8 (m, 16 H)、3.81 (s, 6 H)、2.45 - 2.28 (m, 6 H)、1.45 - 1.28 (m, 6 H)

62. ジメチルシランジイルビス (2 - メチル - 4 - (4 - メチルフェニル) - インデニル) ジルコニウムジクロリド (62)

実施例58と同様にして、2 - メチル - 7 - (4 - メチルフェニル) インデンを、ブリッジされた対応するジルコノセンに転化した。

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )、7.54 - 6.8 (m, 16 H)、2.48 - 2.22 (m, 12 H)、1.50 - 1.25 (m, 6 H)

63. ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(2-メチルフェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロリド(63)

実施例58と同様にして、(2-メチルフェニル)インデンを、ジメチルシリルでブリッジされた対応するジルコノセンに転化した。

$^1\text{H}$ -NMR(300MHz、 $\text{CDCl}_3$ )、7.58-6.90(m、16H)、2.49-2.20(m、12H)、1.51-1.27(m、6H)

64. ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(2-ナフチル)-インデニル)ジルコニウムジクロリド(64)

実施例58と同様にして、2-メチル-7-(2-ナフチル)インデンを、ジメチルシリルでブリッジされた対応するジルコノセンに転化した。

$^1\text{H}$ -NMR(300MHz、 $\text{CDCl}_3$ )、8.27-7.18(m、20H)、6.03(s、2H)、2.30(s、6H)、1.36(6H)

65. ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(4-tert-ブチルフェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロリド(65)

実施例58と同様にして、2-メチル-7-(4-tert-ブチルフェニル)インデンを、ジメチルシリルでブリッジされた対応するジルコノセンに転化した。

$^1\text{H}$ -NMR(300MHz、 $\text{CDCl}_3$ )、7.54-6.8(m、16H)、2.48-2.22(m、6H)、1.50-1.25(m、6H)、1.32(s、18H)

66. ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(2,3-ジメチルフェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロリド(66)

実施例58と同様にして、2-メチル-7-(2,3-ジメチルフェニル)インデンを、ジメチルシリルでブリッジされた対応するジルコノセンに転化した。

$^1\text{H}$ -NMR(300MHz、 $\text{CDCl}_3$ )、7.54-6.8(m、16H)、2.48-2.22(m、6H)、1.50-1.25(m、6H)

67. ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(4-トリフルオロメチルフェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロリド(67)

実施例58と同様にして、2-メチル-7-(4-トリフルオロメチル)インデンを、ジメチルシリルでブリッジされた対応するジルコノセンに転化した。

$^1\text{H}$ -NMR(300MHz、 $\text{CDCl}_3$ )、7.75-6.88(m、16H)、2.50-2.27(m、6H)、1.49-1.22(m、6H)

68. ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(3,5-ジフルオロフェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロリド(68)

実施例58と同様にして、2-メチル-7-(3,5-ジフルオロフェニル)インデンを、ジメチルシリルでブリッジされた対応するジルコノセンに転化した。

$^1\text{H}$ -NMR(300MHz、 $\text{CDCl}_3$ )、7.54-6.8(m、16H)、2.48-2.22(m、6H)、1.50-1.25(m、6H)

69. ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(4-ビフェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロリド(69)

実施例58と同様にして、2-メチル-7-(4-ビフェニル)インデンを、ジメチルシリルでブリッジされた対応するジルコノセンに転化した。

$^1\text{H}$ -NMR(300MHz、 $\text{CDCl}_3$ )、7.76-7.03(m、26H)、2.28(s、6H)、1.37(m、6H)

70. ジメチルシランジイルビス(2-ブチル-4-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロリド(70)

実施例58と同様にして、2-ブチル-4-フェニリデンを、ジメチルシリルでブリッジされた対応するジルコノセンに転化した。

$^1\text{H}$ -NMR(300MHz、 $\text{CDCl}_3$ )、7.70-6.80(m、18H)、2.75(m、4H)、1.6-1.3(m、8H)、1.49、1.32、1.22(s、ラセミ、メソ、6H)、0.91-0.82(m、6H)

71. ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(4-ジメチルアミノフェニル)-

10

20

30

40

50

インデニル) ジルコニウムジクロリド ( 7 1 )

実施例 5 8 と同様にして、 2 - メチル - 4 - ( 4 - ジメチルアミノフェニル ) インデンを、ジメチルシリルでブリッジされた対応するジルコノセンに転化した。

$^1\text{H}$  - NMR ( 3 0 0 MHz、 $\text{CDCl}_3$  )、7 . 6 2 - 7 . 0 0 ( m、1 0 H )、6 . 8 8 - 6 . 7 6 ( m、6 H )、2 . 9 5 ( s、1 2 H )、2 . 4 2 ( s、6 H )、1 . 1 8 ( s、6 H )

7 2 . ジメチルシランジイルビス ( 2 - メチル - 4 - ( 2 - シクロヘキシル - - 4 フェニル ) - インデニル ) ジルコニウムジクロリド ( 7 2 )

実施例 5 8 と同様にして、 2 - シクロヘキシル - 4 - フェニリデンを、ジメチルシリルでブリッジされた対応するジルコノセンに転化した。

$^1\text{H}$  - NMR ( 3 0 0 MHz、 $\text{CDCl}_3$  )、7 . 6 5 - 7 . 0 6 ( m、1 6 H )、6 . 9 2 ( s、2 H )、2 . 8 8 - 2 . 7 5 ( m、2 H )、2 . 0 0 - 0 . 9 5 ( m、2 0 H )、1 3 8 ( s、6 H )

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
<b>C 0 7 C 225/22</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 C 225/22
<b>C 0 7 D 213/50</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 D 213/50
<b>C 0 7 D 307/46</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 D 307/46
<b>C 0 7 D 333/16</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 D 333/16

(72)発明者 ピンゲル, カルステン  
 ドイツ国、D 6 5 8 3 0、クリフテル、エルザ ブラントシュトレーム シュトラーセ、1 3  
 1 5

(72)発明者 ゲレス, マルクス  
 ドイツ国、D 6 5 7 6 0、エシュボルン、イム、ブーベンハイン、3

(72)発明者 フラーイエ, フォルカー  
 ドイツ国、D 6 0 3 2 5、フランクフルト、リュースターシュトラーセ、1 5

(72)発明者 ヴィンター, アンドレアス  
 ドイツ国、D 6 1 4 7 9、グラスヒュッテン、タウヌスブリック、1 0

## 合議体

審判長 唐木 以知良

審判官 松本 直子

審判官 橋本 栄和

(56)参考文献 特開平 7 - 2 8 6 0 0 5 ( J P , A )  
 特開平 6 - 2 3 4 6 9 0 ( J P , A )  
 特開平 6 - 2 7 9 3 6 5 ( J P , A )  
 特開平 6 - 2 1 9 9 7 1 ( J P , A )  
 特開平 8 - 4 8 6 4 7 ( J P , A )  
 特開昭 5 2 - 5 7 1 5 7 ( J P , A )  
 特開昭 5 9 - 1 9 0 9 8 0 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07C 45/00- 49/92