

[19]中华人民共和国专利局



[12] 发明专利申请公开说明书

[11] CN 87 1 04184 A

[51] Int.Cl.⁴

C07D 311 / 96

C07D 493 / 02

C07D 495 / 02

B29D 11 / 00

/ / (C07D 311 / 96,
311:04)

CN 87 1 04184 A

[43]公开日 1988年6月29日

[21]申请号 87 1 04184

[22]申请日 87.5.15

[30]优先权

[32]86.5.15 [33]GB [31]8611837

[71]申请人 普列斯公司

地址 英国英格兰

[72]发明人 哈里·乔治·赫勒

斯蒂芬·奈杰尔·奥利弗

约翰·惠托尔 伊恩·汤姆林森

[74]专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 杨九昌 卢新华

[54]发明名称 光致变色螺吡喃化合物

[57]摘要

公开了一系列新的光致变色螺吡喃,其中在苯并吡喃或萘并吡喃环的 2-位上引入一个螺-金刚烷基。本发明的螺吡喃化合物表现出日光变色性质,即它们在阳光下着色,而在没有紫外光的室温下迅速褪色,因此很适于制造太阳镜。本发明包括掺有新的螺吡喃并在日光下变暗的透镜和制备螺吡喃化合物的方法。

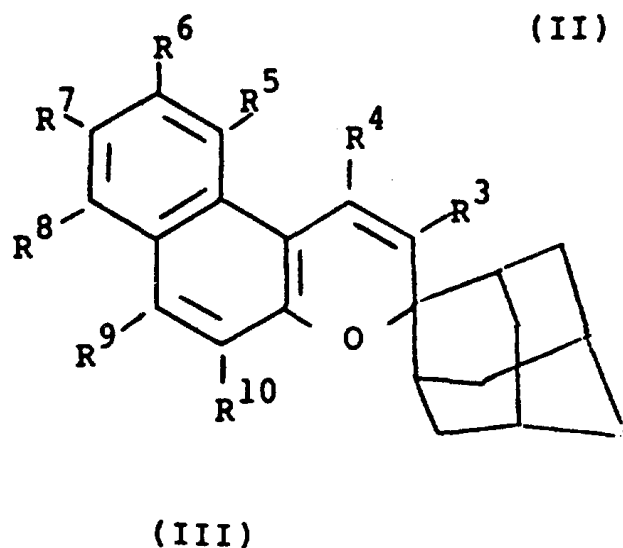
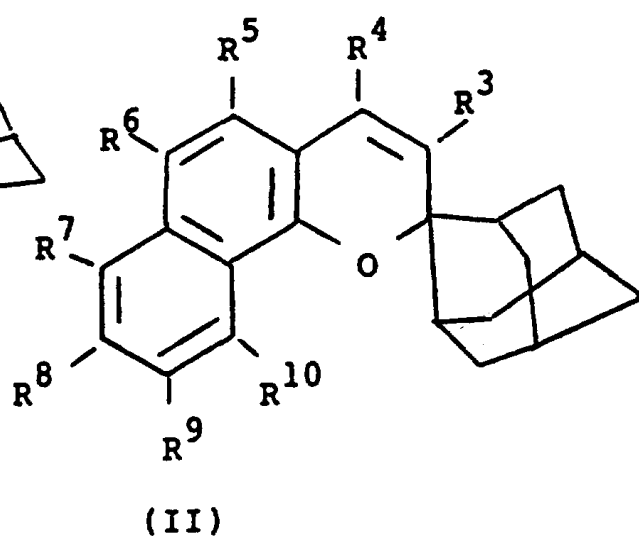
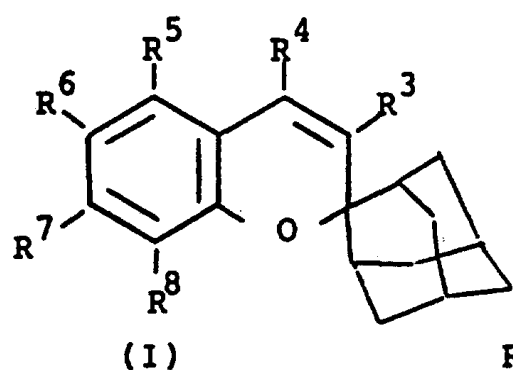
881A03629 / 20-302

(BJ)第1456号

权 利 要 求 书

1. 光致变色的螺-苯并吡喃和螺-萘并吡喃，其中在苯并吡喃与萘并吡喃的 2-位上有一个螺金刚烷基。

2. 具有下列通式 I、II、III 的，或者式 I、II、III 中苯环或萘环被苯或杂环稠合的光致变色螺吡喃，其中 R^3 至 R^{10} 各自地代表氢、低级烷基（1 至 5 个碳原子）、芳基、烷氧基、羟基、烷基或二烷基氨基、卤素或杂环基，同时 R^3 或 R^4 必须不是羟基、烷氧基、烷基或二烷基氨基。



3. 根据权利要求2的一种光致变色螺吡喃, 其中杂环稠合环为含氧或含硫的五元或六元环。

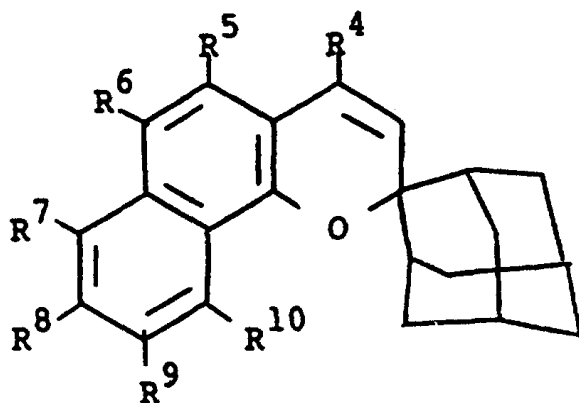
4. 根据权利要求2的一种光致变色螺吡喃, 它具有通式(II), 且在 $R^5 - R^6$ 位上苯稠合。

5. 根据权利要求3的一种光致变色螺吡喃, 它具有通式(I), 其中在 $R^6 - R^7$ 或 $R^5 - R^6$ 或 $R^7 - R^8$ 位置上有一稠合的噻吩、呋喃或吡喃酮环。

6. 根据权利要求2至5中任一项的一种光致变色的螺吡喃, 其中 $R^3 - R^4$ 均为氢。

7. 根据权利要求6的一种光致变色螺吡喃, 其中 R^3 为氢, R^4 为甲基、苯基、对甲氧苯基或卤素。

8. 一种具有以下通式的日光变色螺-萘并吡喃

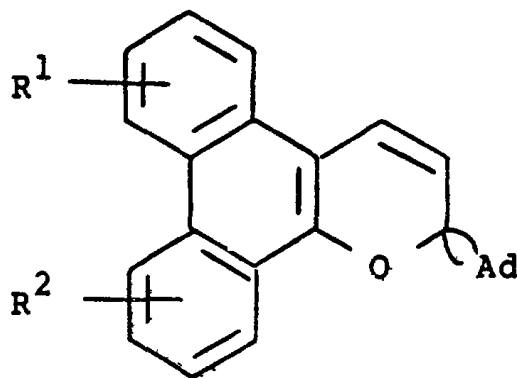


其中 R^5 至 R^{10} 表示氢、低级烷基、氯、溴、芳基、羟基、烷氧基、烷氧芳基、烷基或二烷基氨基、氨基芳基或烷氨基芳基、或一个5或6元杂环基, 或者其中的 $R^6 - R^7$ 、 $R^5 - R^6$ 或 $R^7 - R^8$ 位上有一个稠合的噻吩、呋喃或吡喃酮环, 并且 R^4 表示氢、烷基、卤素或芳基,

9. 根据权利要求8的一种日光变色螺萘并吡喃, 其中 R^6 是苯

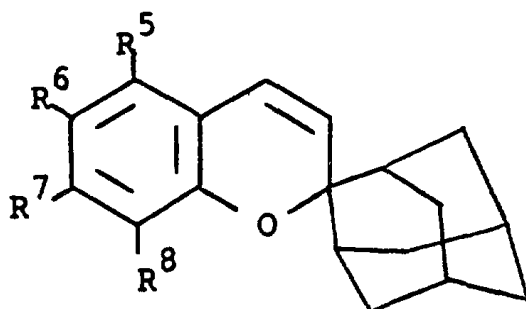
基、氯、对-甲氧苯基、甲氧基、噻吩基或呋喃基。

10. 具有下列通式的一种日光变色的螺吡喃



其中 R^1 和 R^2 各表示一个或多个取代基，选自氢、低级烷基、卤素、芳基（包括取代的芳基）、羟基、烷基或二烷基氨基、烷氧基或杂环基， Ad 表示一个金刚烷基。

11. 一种具有下列通式的日光变色的螺吡喃



其中 R^5 至 R^8 表示氢、低级烷基、卤素、烷氧基、烷氧芳基或者 5 元或 6 元杂环基，或者 R^6 与 R^7 一起表示一个稠合吡喃酮环。

12. 一种眼用透镜或平面透镜，它在日光下变暗，在正常室温的日光下变成浅色或无色状态，在该透镜中掺入或于其上涂敷一种在任何前述权利要求中提出的有效量的日光变色化合物。

13. 根据权利要求 12 的一种透镜，它由聚碳酸酯、丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯塑料构成。

14. 根据权利要求 12 的一种透镜它由二烯基二醇双(烯丙基碳酸酯)的聚合物构成。

15. 根据权利要求 12、13 或 14 的一种透镜。其中联合使用两种或更多种日光变色化合物,以便在日光中变暗时呈褐色或灰色色调。

16. 一种制备色烯衍生物的一步克莱森重排方法,包括将一种酚与炔丙醇衍生物一起于溶液中,在温度低于约 180 °C,且有催化剂存在下加热。

17. 根据权利要求 16 的一种方法,其中的炔丙醇衍生物是乙酸炔丙酯,催化剂为氧化铝。

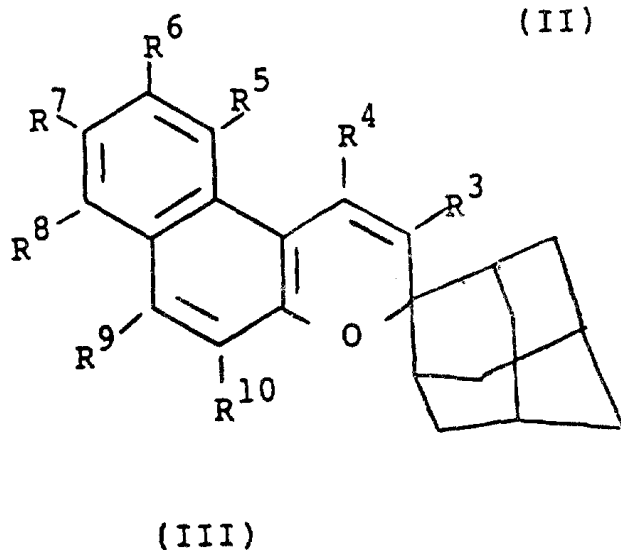
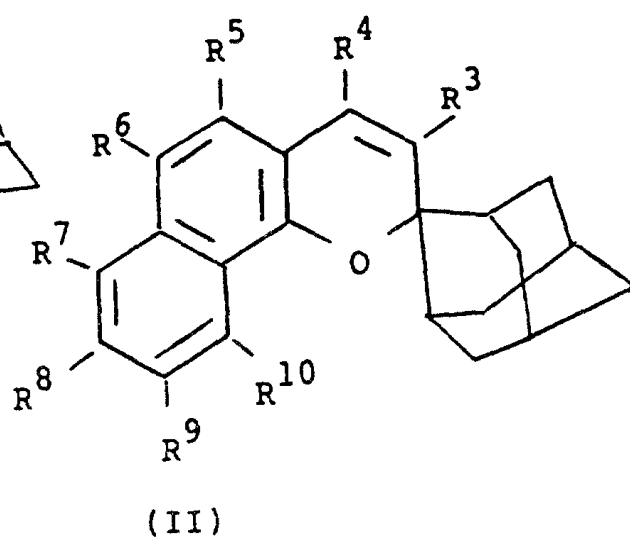
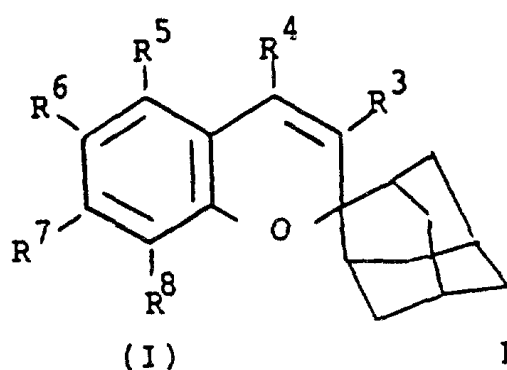
光致变色螺吡喃化合物

本发明涉及光致变色螺吡喃，特别是抗疲劳反应的光致变色螺苯并吡喃和螺萘并吡喃。

美国专利 3,567,605 号 (Becker) 描述了一系列显示光致变色性质的吡喃衍生物，包括某些苯并吡喃和萘并吡喃，但不是螺环化合物。这些化合物可以看作是色烯的衍生物。有代表性的是这些化合物在紫外光辐照下由无色变为橙黄色。但是 Backer 观测的这一性质限于温度低于约 -40°C ，根据 Backer 的报导，若温度上升至 -10°C 至 0°C 的范围，则颜色的变化就倒过来。

我们发现在苯并吡喃或萘并吡喃环的 2 - 位上引入一个螺 - 金刚烷基，可以显著地改善已知的光致变色色烯的性质。具体地说，所生成的螺金刚烷化合物比 Becker 提到的那些化合物在更高的温度显示光致变色性质，并且明显地免除了疲劳或不可逆的副反应。

本发明的螺吡喃可以用下列通式 (I)、(II) 和 (III) 表示，其中式 (I) 表示 2H - 苯并吡喃系列，式 (II) 和 (III) 表示异物的萘并吡喃系列。



在苯并吡喃或萘并吡喃环上可以有各种各样的取代基。例如，在环的 R_3 至 R_8 （或 R_3 至 R_{10} ）的位置可被烷基、芳基（包括取代的苯基，如烷氧苯基和卤苯基）、烷氧基、羟基、烷基或二烷基氨基（如二甲氨基）、烷氨基苯基、卤素或杂环基取代，但 R_3 或 R_4 位置上的取代基不能是羟基、烷氧基、烷基或二烷基氨基。优先选用的取代基是低级烷基（例如甲基或乙基）、氯、溴、羟基、苯基、甲氧基或甲氧基苯基。还可能制备出有关的化合物系列，其中的苯并吡喃或萘并吡喃基核用芳基或杂环（例如噻吩或呋喃环）稠合。后文将详

细描述这种化合物。

除了降低疲劳反应的好效果之外，引入螺-2-金刚烷基还会增加紫外区着色的量子产额，同时使得能在室温下快速热褪色。这些性质使它们很适合于作太阳镜，虽然也可以用于 Becker 在上述美国专利中叙述的其它的光致变色用途。

在下面的叙述中，可参照附图 1 至 3 和附页中的结构式图。

附图中图 1 表示例 1、6 和 7 中所得化合物在其无色状态时的吸收光谱。

图 2 为例 6 中化合物在照相闪光灯曝光前后的紫外与可见光谱。

图 3 为例 8 中化合物在照相闪光灯曝光前后的光谱。

图 4 为例 13 中化合物在照相闪光灯曝光前后的光谱。

图 5 为例 14 中化合物在闪光灯曝光前后的光谱。

通常，式 (I) 代表的螺吡喃在未滤光的日光中显示从无色至橙黄色的颜色变化。在未搅动的溶液中或掺合在塑料基体中时，它们有显示表面着色效应的倾向。后一现象的发生是由于带色形式的化合物有在近紫外区（约 330 毫微米以上）强烈吸收的倾向，结果表面层中的带色形式的化合物吸收入射的紫外光，从而阻止了紫外光透入和内部螺苯并吡喃的着色。

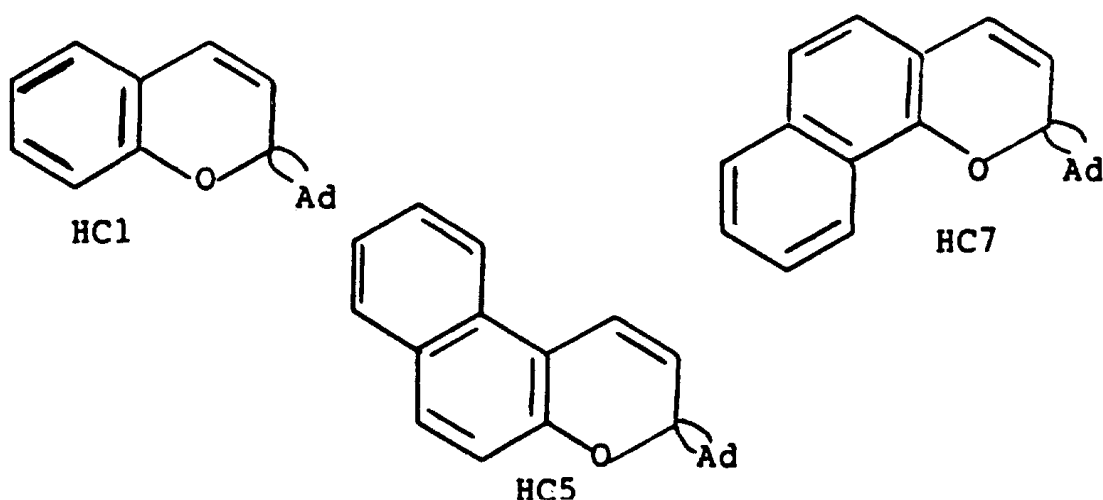
苯稠合使无色形式的化合物在近紫外区的紫外吸收谱带发生显著的红移，而萘并吡喃对于未滤光的日光更为敏感，因为它对日光中的紫外光的俘获截面较大，而其带色形式对紫外光的吸收较弱，因而内部过滤效果降低。带色形式的萘并吡喃是黄到橙/红色。这些萘并吡喃可溶于传统上用作塑料透镜的塑料中，例如甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯和 C-39 塑料（见美国专利 2542386 号）中。在太阳镜中

通常愿意选用上述通式 (I) 表示的那些化合物。它们显示高度的“日光变色”性。“日光变色”一词是用来描述在光致反应性透镜中使用的有效试剂的下述理想的光致变色性质：

- (a) 在近紫外区着色的高量子产额。
- (b) 对可见光消色的低量子产额。
- (c) 室温下迅速热褪色。

另外，这些性质在作为眼用透镜与平面透镜的常用刚性塑料中令人满意地保留下来。

为了便于辨别在本说明书中描述的光致变色化合物，以后将使用下列编码标明基本色烯 (HC 1、HC 5 等)，其中的数字表示第一个苯稠合的碳。



为了用于太阳镜，通常我们优先选用金刚烷 - 2 - 螺 - 2' [2H - 1,2 b - 萘并吡喃] 及其衍生物 (HC 7 系列)。这些化合物的结构式见附页 1 中的式 (V)。具体衍生物的实例是附页 1 中式 (V) 的 R⁶ 为低级烷基 (如甲基)、氯、溴、苯基、羟基、甲氧基或甲氧

苯基的那些化合物。式(V)化合物也可以在其它部位被取代,这些取代基的本性对化合物的光致变色性质影响甚微,但3和4位除外,下面将提到,在这两个位置上的某些取代基能在开环时形成的着色形式中引起空间相互作用。

式(V)化合物一经紫外辐照,吡喃环在螺环碳与环上氧之间的碳氧键处可逆开环,形成顺式与反式结构(VI)和(VII)(附页1)。开环式结构可以表示为一个具有从金刚烷环伸向氧的共轭键的极性态(XI)(见附页1下方)。这一极性共轭结构的形成被认为是造成化合物于紫外光辐射下着色的原因。

附页1中的式(V)化合物在紫外光辐照时由无色变成黄色。如果发色团被拉长,着色形式的吸收光谱将发生红移。例如,这可以用在式(V)的R⁶位上引入一个对甲氧苯基来实现。此化合物的结构示于附页4化学式图的式9,其中C $\curvearrowright$ Ad代表亚金刚(烷)基。在这种情形下,在着色的激发态中释放电子的对甲氧基苯基使电子向亚金刚基迁移,结果产生一个在两个偶极之间伸展的、长得多的共轭体系(见式9A)。因此和预料的一样,化合物9在辐照时变成红色形式。萘并吡喃中9位上的甲氧基对颜色无显著影响,只是由于制备方法而作为取代基存在。若能在基核中引入其它的释放电子基团(例如在第6位引入烷基氨基、氨基苯基或者一烷基或二烷基氨基苯基)也可产生类似的电子迁移。

另一方面,苯稠合作用使着色形式的吸收光谱发生蓝移。比较HC1与HC7系列化合物的吸收光谱说明了这一点。因此,HC1自身在受辐照时为黄/橙色形式,而HC7为黄色。类似地,6-对-甲氧苯基-9-甲氧基-HC7在488毫微米处有最大吸收(红

色)，而相应的 6-对-甲氧苯基-HC1 在 512 毫微米处有最大吸收（红紫色）。

使着色形式具有不同吸收特性的另一方法是用杂环、特别是含氧或含硫的五元或六元环稠合基核。例如，化合物（3）（附页 2）可以看作是在 6，7 位有一个稠合吡喃酮环的 HC1 的内酯衍生物。该化合物在受辐照时能以一种极性态形式存在，其中一个共轭键从内酯环的羰基氧上的负电荷伸展到亚金刚（烷）基环的螺环碳上，见结构式 3A 和 3B。由于这种伸展的发色团，化合物（3）的最大吸收在紫/兰区。化合物（3）可由 7-羟基香豆素和乙炔基-氯代金刚烷来制备。

常规的含卤化银颗粒的光致反应性无机玻璃透镜在日光下变暗成灰色或褐色。为了用本申请中所描述的光致变色色烯在塑料透镜中重现这一颜色变化，可以将化合物混入或与之一起使用，以便在经紫外光曝光下得到所希望的色调。例如可以将变黄色的化合物与变紫色的化合物掺合以得到褐色色调。类似地，着色态为黄色的化合物与成兰色的化合物组合在一起将形成灰色色调。

在我们的英国专利申请 8422200 号（公报号 2146327）中描述的许多日光变色化合物着色成紫或兰色，它们可以和本申请中描述的成黄色的日光变色化合物混用或组合在一起使用。

在用于太阳镜时，光致变色化合物在正常的室温下不受紫外光辐照时必须能褪至无色状态。若两种或更多的光致变色化合物一起使用时，其褪色的速度不必相同。例如，成色较深的化合物褪色较快则更为理想。

上述通式（I）化合物的褪色速度可以用在 R^4 位上引入取代基

来调节。例如，若此位置上有大体积的基团，则会阻碍式(Ⅵ)与式(Ⅶ)所代表的结构形式之间的变化(见化学式附图—附页1)，从而褪色速度大大增加。在某些情形可能希望改变某一特定光致变色化合物的结构，以确保在由明亮的阳光下移至遮阴条件时能足够快地褪色。 R^4 位上的合适取代基的实例有甲基、苯基、对甲氧苯基和卤素。 R^3 最好是氢。相应的菲化合物也显示出褪色速度加快。

色烯的苯稠合作用对辐照时的颜色变化和带色形式的褪色速度都有影响。这可以用化合物HC57的性质说明(见化学式图，附页5)，HC57可看作是在5,6位苯稠合的HC7。HC7有两个褪色速度。快的褪色速度归因为顺式形式(1)，较慢的一个归因为反式形式(2)。类似地，HC5显示两个褪色速度，它们都比反式HC7(2)的褪色速度快。

其解释似乎是反式HC5(4)比反式HC7(2)受到更大的空间相互作用。因此，反式形式的热力学稳定性降低，更倾向于采取顺式异构体的形式。

在HC57的情形，苯稠合作用增加了带色形式的稳定性，但这一点部分地被反式HC57(6)中的空间相互作用所抵消，与HC5(4)的情形相似。结果，HC57带色形式的褪色速度处于HC5和HC7之间。和预料的一样，HC57的苯稠合使带色形式的吸收光谱发生兰移。

符合本发明的日光变色螺吡喃很稳定，足可以掺入常用的塑料透镜材料中、例如在丙烯酸材料中而没有明显的降解。

本发明的日光变色螺吡喃可以加到欲用来制备塑料透镜的聚合混合物中。例如在一次试验中，将含有0.15克式(V)化合物(附页

1, $R^6 = H$) 和 0.15 克过氧化苯酰的甲基丙烯酸甲酯 (5 毫升) 在 100 °C 加热 30 分钟聚合。发现所生成的聚合物具有日光变色性, 这说明在常用的过氧化物催化聚合的条件下日光变色性仍能保存下来。

日光变色化合物不一定要掺入透镜材料中, 也可以在预制的透镜上涂敷一层日光变色化合物, 或将透镜浸入此化合物的溶液中。当使用不止一种日光变色化合物时, 可以将一种化合物混入透镜聚合物中, 而在制得透镜后涂敷上第二种化合物。或者, 可以将两种或更多的日光变色化合物浸入或用其它方法混入预制透镜中。

通常, 设想本发明的化合物将用于使常用型的塑料透镜具有光致反应性, 这些塑料透镜主要是聚碳酸酯、丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸酯透镜。最常用的塑料透镜材料是常称为 CR-39 (CR-39 是 P. P. G 股份有限公司的商标) 的二甘醇双(碳酸烯丙酯)。制造塑料透镜的方法在美国专利 3,944,637, 2,542,386 与 3,4094,861 中均有描述, 其公开的内容合并在这里作为参考。

合成金刚烷螺吡喃的一般步骤 (见附页 3)

可按下述步骤制备合乎本发明的螺吡喃。最好是用色烯作为苯并吡喃的代称。因此, 2H-色烯是 2H-1-苯并吡喃的代称。

3. 1a 缩合

将 1 摩尔金刚酮, 1.1 摩尔邻-羟基苯乙酮和 1.2 摩尔的环式仲胺溶于甲苯中 (每克反应物用一毫升), 煮沸 5 至 24 小时直至不再生成水。用丁-斯达克 (Dean and Stark) 仪将水作为与甲苯的共沸物除去, 然后减压除去甲苯, 残余的烯胺自丙酮或乙醇中重结晶。

3. 1 b 水解

将烯胺溶于最小量的沸腾甲醇中并加入浓盐酸(每10克烯胺加1毫升)。在放置时有时苯并二氢吡喃-4-酮会结晶出来。如果苯并二氢吡喃-4-酮的产量低,将溶液加热至沸并加入热水,直到溶液变混。在冷却时苯并二氢吡喃-4-酮分离出来。

3. 1 c 还原

将硼氢化钠(每2.5克苯并二氢吡喃-4-酮加1克)以小份加到苯并二氢吡喃-4-酮的甲醇溶液(每克苯并二氢吡喃-4-酮3毫升甲醇)中。加完后将反应混合物煮沸2小时,减压除去甲醇。残留物加到水中,用氯仿萃取,干燥(用 MgSO_4)并除去溶剂,留下苯并二氢吡喃醇粗品。

3. 1 d 脱水

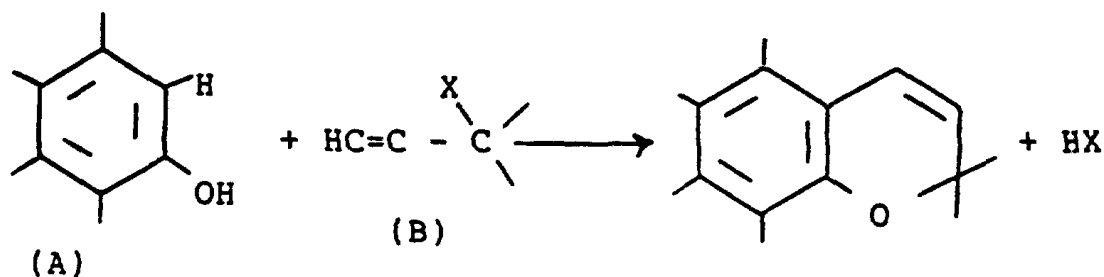
将溶剂化的硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)在试管中用煤气灯大火加热,直到不再有水汽出现。将生成的无水硫酸铜与苯并二氢吡喃醇在烧瓶中混合(每2克苯并二氢吡喃醇加1克硫酸铜)并用煤气灯加热至有机化合物融化。冷却后用氯仿萃取反应混合物,除去溶剂,残留物用丙酮或乙醇重结晶。可能需要用活性炭脱色。

或者,可以用基于克莱森(Claisen)重排作用的一种新方法制备本发明的化合物。此方法提供了一种制备色烯衍生物的通用步骤,而限于制备螺吡喃。

这一新方法提供了制备色烯衍生物的通用步骤,包括在适当的催化剂存在下,将酚与合适的炔丙基衍生物一起在溶剂中于温和的反应条件下加热。

与克莱森重排中通常使用的反应条件大不相同,该过程在较低的

温度（例如在沸腾的二甲苯或甲苯中）和有适当催化剂存在下进行。通常，反应温度不超过约 180 °C，最好是不高于 160 °C 或更低。反应一般说来可表示如下：



其中 (A) 可以是任何酚，(B) 为炔丙醇衍生物，例如醋酸炔丙酯。该反应用氧化铝催化并在较低的温度下进行，明显地无副反应。可以用任何脂肪族或芳香族羧酸酯，例如丙酸酯或苯甲酸酯，来代替醋酸酯。

将醋酸炔丙酯与酚一起在溶剂（如二甲苯）中于酸性氧化铝作为催化剂存在的条件下加热，可提高产率。令人惊奇的是，这些相当温和的条件导致发生克莱森重排，而传统的反应条件，例如在强酸条件下加热至约 210 °C，造成反应物和（或）欲得产物的热分解。

新方法提供了一种用任何酚和适当的醋酸炔丙酯或其它炔丙醇衍生物一步合成色烯的方便方法。

醋酸炔丙酯能用适当的酮与乙炔锂反应制备。将乙炔锂/乙二胺络合物于搅拌下加到酮在适当溶剂（如四氢呋喃或二甲基亚砜）的溶液中，产物为相应的炔丙醇。通过与乙酰氯在合适溶剂中反应，可以方便地将它转化成乙酸酯。这一过程在例 16 和 17 中将加以说明。

本发明的化合物及其光致变色性质和制备步骤用下述实例说明之。

例 1

反应与中间产物和最终产物的结构示于附页 3。

a) 金刚(烷)酮与邻-羟基苯乙酮的缩合

100 克金刚酮(A)与100 克邻-羟基苯乙酮(I)在1 升甲苯中于25 毫升吡咯烷存在下煮沸缩合。利用丁-斯达克(Dean and Stark)仪将生成的水作为共沸物除去。除去吡啶烷和甲苯,留下苯并二氢吡喃-4-酮(2),自丙酮中得到33 克黄色晶体。

用6 克硼氢化钠在100 毫升甲醇中还原15 克苯并二氢吡喃-4-酮(2),处理完后得到12 克无色油状的纯苯并二氢吡喃醇(3)。

将12 克苯并二氢吡喃醇(3)与无水硫酸钠一起加热5 分钟脱水。生成的HC1(金刚烷-2-螺-2'〔2H-1-苯并吡喃〕)(见附页3的式(4), R_4 、 R_5 、 $R_7 = H$)用甲苯萃取并自甲苯中重结晶。产物在无色态的紫外吸收光谱与其它实例中化合物的光谱一起示于图1。

例 2

使用28 克金刚酮、30 克邻-羟基苯乙酮和25 毫升吡咯烷重复例1所述步骤,煮沸5 小时,使用丁-斯达克仪除去水,冷却后用5 M 的盐酸萃取其甲苯溶液。水相萃取液用浓碱调至碱性,分离析出的油并将之与丙酮一起研磨。生成的固体自丙酮中重结晶,得到22 克无色晶体。在本例中,苯并二氢吡喃-4-酮(附页6中式(2))与吡咯烷发生如附页6中反应图解中所示的反应,得到HC1的4-吡咯烷基衍生物(附页6中化合物5)。

化合物5在1,2-二氯乙烷中的溶液,在低于10 °C时的冬季日

照下，显示由无色至橙/黄色的快速变化。式(5)化合物在辐照时开环形成有色形式，它能以极性态(5A)及(5B)存在。在室温下迅速褪色。当化合物5溶于氯仿(含有痕量的乙醇作为稳定剂)中时，在室温下的热褪色慢得多(处在用于太阳镜的合适量级)，因此溶液对闪光灯的曝光响应良好。

化合物5在1,2-二氯乙烷中的光谱在300-350毫微米区有强吸收，这造成橙/黄色的光致成色。

例3

14克金刚酮、15克邻-羟基苯乙酮和10毫升吗啉在200毫升甲苯中与0.3毫升吡咯烷一起煮沸6小时，用丁-斯达克仪除去水。按例2所述处理反应混合物，自丙酮中重结晶，得到6.5克无色晶体产物，为相应的4-吗啉代HC1衍生物。此产物对日光的响应在类似条件下比例2中的产物弱。

例4

24克金刚酮，15克邻-羟基苯乙酮和6毫升哌啶在200毫升甲苯中煮沸三天，分离出水。按例2所述进行处理，自丙酮中得到5.5克无色晶体，产物为相应的4-哌啶子基HC1衍生物，在日光变色性质方面与例3的产物相似。

例5

将金刚酮与过量10%的适当的邻-羟基苯乙酮和过量50%的环仲胺在甲苯中加热(6-72小时)，除去水，制得例2、3和4中化合物的衍生物。按例2所述进行处理，自丙酮中重结晶以纯化化合物。

例2产物的6-甲基衍生物是由5-甲基-2-羟基-苯乙酮和

吡咯烷作为原料制备的。得到的产物为无色油状物，它与例2产物的日光敏感性相同，在闪光灯曝光下变为深金黄色。

例2产物的5,7-二甲基衍生物由4,6-二甲基-2-羟基苯乙酮和吡咯烷制得，为无色晶体，在闪光灯曝光下由无色变为橙/黄色。

5.1 5',7'-二甲基-金刚烷-2-螺-2'〔2H-1-苯并吡喃〕的制备

将250克2,4-二甲基-6-羟基苯乙酮、250克金刚酮和125克吡咯烷的混合物在1升甲苯中煮沸5小时，分离出水。除去甲苯，残留物自丙酮中重结晶，得到430克附页3中式(4)所示的烯胺的5,7-二甲基衍生物(R^5 , R^7 = 甲基, R^4 = 吡咯烷基)。

将300克烯胺在250毫升甲醇中用25毫升浓盐酸水解，随后用水稀释，得到178克5,7-二甲基苯并二氢吡喃-4-酮(3)。

将85克苯并二氢吡喃-4-酮在1.5升甲醇中用30克硼氢化钠还原，生成的苯并二氢吡喃醇(4)粗品用25克无水硫酸铜去水，得到HCl的5,7-二甲基衍生物，自丙酮重结晶为无色晶体(51克)。

5.2 5,7-二甲基HCl的溴化

将2.3克溴逐滴加入含有5克例5中所得化合物的50毫升氯仿溶液中。滴完后，加入10毫升的S-可力丁，煮沸反应混合物6小时。处理完后得到油状产品混合物，由它分离出HCl的6,8-二溴-5,7-二甲基衍生物，为无色晶体。

5.3 H C 1 的 4, 5, 7 - 三甲基衍生物

将过量的甲基溴化镁乙醚溶液加到 3 克 5, 7 - 二甲基苯并二氢吡喃 - 4 - 酮 (2) 中 (附页 3, R^5 , $R^7 = CH_3$)。反应混合物煮沸 1 小时, 倾入稀盐酸中。处理完成后得到油状物。将其在含有一些对 - 甲苯磺酸晶体的甲苯中煮沸并除去水, 得到例 1 化合物的 4, 5, 7 - 三甲基衍生物, 为无色结晶。

5.4 H C 1 的 5, 7 - 二甲基衍生物的日光变色响应

在低温时 5,7-二甲基衍生物于滤纸上或在 1,2 - 二氯乙烷中显示由无色至橙色的颜色变化。6, 8 - 二溴 - 5, 7 - 二甲基衍生物在类似情况下由无色变成红色。4, 5, 7 - 三甲基和 4 - 苯基 - 5, 7 - 二甲基衍生物的有色形式的热褪色显著加快, 以致其氯仿溶液即使在 $-60^\circ C$ 也看不出有日光变色响应。

5.5 H C 1 的 7 - 甲氧基衍生物的合成

由于它的释放电子的性质, 在例 1 化合物中引入 7 - 甲氧基预期会生成一种比例 1 化合物更具偶极特点的带色形式, 它将影响带色形式的吸收特点和热褪色速度, 说明如下:

7 - 甲氧基 - H C 1 的制备

将 10 克 2 - 羟基 - 4 - 甲氧基苯乙酮、9 克金刚酮、5 毫升吡咯烷在甲苯中的混合物煮沸 10 小时, 分出水, 除去溶剂, 残留物自丙酮中结晶, 得到相应的苯并二氢吡喃 - 4 - 酮 (6 克)。

将 2.8 克 7 - 甲氧基苯并二氢吡喃 - 4 - 酮在甲醇中用硼氢化钠还原。煮沸反应混合物 1.5 小时, 除去甲醇, 残留物溶于乙醚中, 用水洗。处理完后得到 1.1 克苯并二氢吡喃醇, 自石油醚 (沸点 $60 - 80^\circ C$) 中重结晶为无色晶体。

将4克7-甲氧基苯并二氢吡喃醇粗品与1.3克无水硫酸铜在试管中于煤气灯上加热几分钟，冷却产物，用热石油醚萃取，由其中结晶出1.2克7-甲氧基-HC1化合物。

在二氯乙烷中，7-甲氧基衍生物对闪光灯曝光显示由无色至黄色的日光变色响应和室温下合格的热褪色。

5. 6 HC1的4-对-茴香基-7-甲氧基衍生物的制备

将含2.3克7-甲氧基苯并二氢吡喃-4-酮(例5.5)的四氢呋喃溶液加到对-茴香基溴化镁的溶液(由18.7克对-溴代茴香醚和2.4克镁在100毫升四氢呋喃中制得)中，煮沸反应混合物1小时，除去部分溶剂，残油倾入稀盐酸中。处理完毕后自乙醇中重结晶得到1.9克无色晶体，为例1化合物的4-对-茴香基-7-甲氧基衍生物。

此化合物带色形式的热褪色非常之快(由于大体积的4-对-茴香基的空间效应)，以致于只能在浸渍的冷滤纸上才好不容易地看到闪光灯光照下由无色至橙黄的颜色变化。

5. 7 HC1的6-甲基衍生物的合成

将5克2-羟基-5-甲基苯乙酮、5克金刚酮、和3克吡咯烷在100毫升甲苯中的混合物煮沸17小时，直至所有的水都已分出。除去甲苯，留下例2化合物的油状6-甲基衍生物，它不能结晶。将其在100毫升甲醇中与3毫升浓盐酸一起煮沸，水解成苯并二氢吡喃-4-酮，而后在甲醇中用硼氢化锂还原，得到近似定量产率的苯并二氢吡喃醇。用无水硫酸铜将苯并二氢吡喃醇脱水，得到例1化合物的6-甲基衍生物，自丙酮中重结晶后为无色晶体。

5. 8 HC1的6, 7-二甲基衍生物的合成

将10克2-羟基-4,5-二甲基苯乙酮、10克金刚酮和5克吡咯烷的混合物在75毫升甲苯中煮沸10小时,分出水。除去溶剂,留下橙色油状的例2化合物的6,7-二甲基衍生物,它不能形成结晶。在50毫升甲醇中用0.5毫升浓盐酸将它水解成苯并二氢吡喃-4-酮,然后在甲醇中用2.5克硼氢化钠还原成苯并二氢吡喃醇,再与2克无水硫酸铜一起加热脱水,得到3.1克例1化合物的6,7-二甲基衍生物,自乙醇中结晶为浅黄色晶体。

例1化合物的6-甲基和6,7-二甲基衍生物在氯仿或二氯乙烷中于室温下受闪光灯曝光时,由无色变为橙色,室温下的热褪色速度适合用作太阳镜。它们在这方面的性质优于例1中的产物。

5.9 HCl的6-苯基衍生物的合成

将85克对苯基苯酚、200毫升乙酸酐和10滴浓硫酸组成的混合物加热沸腾1.5小时,冷却后倾入水中。滤出乙酸酯并用乙醇重结晶,得到接近定量产率的无色晶体。

将42克在100毫升四氢呋喃中的乙酸酯与30克在100毫升四氯乙烷中的无水氯化铝相混,在140℃下搅拌加热2小时。冷却反应混合物并倾倒在盐酸和碎冰上。处理完后得到35克5-苯基-2-羟基-苯乙酮。

将35克5-苯基-2-羟基苯乙酮、25克金刚酮和17毫升吡咯烷在250毫升甲苯中的混合物煮沸3小时,分出水。除去甲苯,残留的例2产物的6-苯基衍生物与含有2毫升浓盐酸的200毫升甲醇一起煮沸20分钟。处理后得到18.5克苯并二氢吡喃-4-酮。取12.5克苯并二氢吡喃-4-酮在150毫升甲醇中用4克硼氢化钠还原。处理后自二氯甲烷和石油醚中重结晶得8克苯并二氢吡喃醇

无色晶体。将它与 1.5 克无水硫酸铜一起加热 10 分钟脱水。用二氯甲烷萃取例 1 化合物的 6-苯基衍生物，并用丙酮重结晶，得到 3.8 克熔点为 114-5 °C 的浅黄色晶体。

浸渍在纸内或溶于二氯乙烷中的 6-苯基衍生物在闪光灯曝光下由无色变为紫色，同时在室温下热褪色。

5.10 8-丙基 H C 1 衍生物 (5) 的合成 (附页 9 第 2 图)

3-乙酰基-1-丙基-5,6,7,8-四氢-2-萘酚 (1) 与金刚酮和吡咯烷在甲苯中反应，生成例 2 化合物的相应衍生物 (2)。将其用含有几滴浓盐酸的甲醇水解，得到苯并二氢吡喃-4-酮 (3)。将 2.7 克苯并二氢吡喃-4-酮 (3) 在甲醇中用 0.7 克硼氢化钠还原，生成 2.7 克苯并二氢吡喃醇 (4)。将它与 1 克无水硫酸铜一起加热脱水，生成 1.8 克产物 (5)，自甲醇中重结晶为无色晶体。

当于闪光灯下曝光时，浸渍于滤纸内或溶于二氯乙烷中的产物显示由无色至橙红色的变化，而且在室温下有合格的热褪色速度。与 H C 1 的 6-甲基和 7-甲氧基衍生物相比，其光致变色响应较弱。

例 6

H C 7 系列化合物的合成 (附页 9 图 1)

将 10.1 克 1-羟基-2-萘乙酮 (1A)，9 克金刚酮和 10 毫升吡咯烷在 300 毫升甲苯中的混合物煮沸 10 小时，分出水。黄色的反应混合物先变绯红，而后变为暗褐色。减压除去甲苯，残留的烯胺自丙酮中重结晶以沾染了颜色的晶体 (8 克) 的形式结晶出来。将 10 克烯胺 (2) 在 200 毫升甲醇中用 1 毫升浓盐酸处理。蒸发此绯红色溶液，残留的深色油用丙酮结晶，得到 8.4 克黄色针状的

萘并二氢吡喃-4-酮(3)。将0.5克萘并二氢吡喃-4-酮在甲醇中用0.5克硼氢化钠还原,得到0.32克萘并二氢吡喃醇(4),将它与无水硫酸铜一起加热,用活性炭脱色并自丙酮中重结晶,得到0.28克沾染了颜色的HC7固体(式(5), $R=H$)。

产物在氯仿或二氯乙烷中的溶液在闪光灯曝光下由无色变至深橙色,在室温下褪至黄色。当温热溶液时黄色完全褪去。

产物在二氯甲烷中的光谱在紫外区显示出所需的吸收谱带位移(见图1)。本例产物在闪光灯曝光前后的光谱示于图2。

例7

HC7的4-苯基衍生物

将10毫升2.47摩尔浓度的苯基锂在环己烷与乙醚中的溶液,在氮气环境下加到例6中萘并二氢吡喃-4-酮(1.8克)在50毫升四氢呋喃的溶液中。搅拌混合物半小时,倾注在冰上。除去有机溶剂,用盐酸将水层酸化并用甲苯萃取。处理后得到2克HC7的4-苯基衍生物(附页5,式(5), $R^6=H$, $R^4=C_6H_5$),自丙酮中结晶后为无色粉状结晶。4-苯基衍生物在室温下不具日光变色性,但在氯仿中于 $-60^{\circ}C$ 受闪光灯曝光时溶液变成橙红色。其紫外吸收光谱示于图1。

例8

HC57的制备(见附页5)

8.1 2-亚金刚基乙-1-醇(8)的制备

将溶在50毫升四氢呋喃中的31克亚金刚基乙酸乙酯(7)逐滴加到5.2克氢化锂铝在30毫升四氢呋喃的悬浮液中。加完后使 $0^{\circ}C$ 的反应物温热至室温并倾倒在碎冰上。处理后得到8.8克部分

结晶的无色油状醇(8)。

8.2 2-亚金刚基-1-乙基溴(9)的制备

将8.5克三溴化磷在0℃于搅动下慢慢加到250毫升的亚金刚基乙醇(8)(18.8克)的乙醚溶液中。将混合物搅拌1小时,然后小心倾入水中。处理后得到19.3克黄色油状亚金刚基乙基溴(9)。

8.3 2-亚金刚基-1-乙基三苯基溴化磷(10)的制备

将19.1克三苯磷加到溶有19克亚金刚基溴乙烷在干燥乙醚的溶液中,煮沸混合物3小时,过滤出26克磷盐。

8.4 螺吡喃(HC57)的制备

2克磷盐(10)和2克甲醇钠在干燥乙醚中的混合物在氮气下搅动1小时。由于形成正磷(11),溶液转红。加入溶在100毫升干燥乙醚中的0.5克菲并醌,并令溶液沸腾2小时。在室温下搅拌过夜。过滤溶液,将滤液蒸发,残留物在硅胶上色层分离,自乙酸乙酯中重结晶出式(12)的光致变色化合物。其日光变色响应是成黄色,在氯仿中于闪光灯曝光前后的定性光谱示于图3。

例9(见附页7)HC5化合物的制备

9.1 乙酰化

用重蒸的200毫升醚合三氟化硼处理在40毫升冰乙酸中的70克2-萘酚(1),将混合物煮沸2小时,冷却时结晶出62克1-乙酰基-2-萘酚(2)。

9.2 缩合、还原与脱水

将35克1-乙酰基-2萘酚(2)、25克金刚酮和40毫升吡咯烷在甲苯中的混合物,用丁-斯达克仪热沸12小时。溶液先转

为绯红，尔后变褐色。当所有的水都除去后，减压蒸走甲苯残留的暗褐色油经丙酮研制后生成 3.5 克萘并二氢吡喃-4-酮固体 (3)。用氢化锂铝 (1 克) 的四氢呋喃 (20 毫升) 悬浮液将四氢呋喃 (100 毫升) 中的萘并二氢吡喃-4-酮 (6 克) 还原，以维持此放热反应的平稳迴流所需的速度滴加还原剂，加完之后将混合物煮沸 10 分钟并搅拌 3 小时。加入乙酸乙酯与过剩的氢化锂铝反应。除去溶剂，在残留物中加水，将有机物萃取入氯仿中。用无水硫酸镁干燥氯仿萃取液并过滤。除去溶剂后得到 4.5 克萘并二氢吡喃醇 (4, $R=H$)。

将 4.5 克萘并二氢吡喃醇 (4, $R=H$) 熔融，并用 0.5 克新制备的无水硫酸铜处理，混合物在煤气灯上小火加热 10 分钟，冷却后用氯仿萃取。氯仿萃取液蒸发后得到色烯 (5, $R=H$) (HC5)，自丙酮中结晶得 2.5 克棕黄色针形晶体。

HC5 色烯的特征

HC5 色烯显示由无色至黄色的日光变色响应，并且在室温下的热褪色比例 6 化合物快得多。其着色形式能以顺式和反式构型 (6) 与 (7) (附页 7) 存在。

例 10

HC5 的 4-甲基衍生物的制备

将 100 毫升乙醚中的 2 克萘并二氢吡喃-4-酮 (3) (附页 7) 在氮气下用 20 毫升 1.5 摩尔浓度的甲基锂 (以和溴化锂成络合物的形式) 乙醚溶液处理，煮沸 4 小时，混合物倾注在冰上，小心地酸化。处理完后得到 0.5 克色烯 (5, $R=$ 甲基, 附页 7)。4-甲基-HC5 (5, $R=$ 甲基) 的氯仿溶液于液氮温度下是日光变色

的，显示由无色至黄色的变化和快速褪色。在室温下缺乏光致变色性是由于热褪色极快。

例 1 1

4-苯基 H C 5 衍生物的制备

将 1.5 克萘并二氢吡喃-4-酮 (3) (附页 7) 在 20 毫升四氢呋喃中的溶液于氮气下用 20 毫升的苯基锂在乙醚/环己烷中的溶液 (2.7 摩尔浓度) 处理，搅拌混合物半小时，倾倒在碎冰上。处理完毕后得到油状物，自丙酮中结晶得到 1.5 克细小晶状 4-苯基-H C 5 (5, R=苯基) (附页 7)

与 4-甲基-H C 5 (5, R=甲基) 相似，4-苯基-H C 5 (5, R=苯基) 在室温下无光致变色性，估计是由于带色形式的快速热褪色。在液氮温度下，4-苯基 H C 5 在氯仿中与 4-甲基-H C 5 一样，显示由无色至黄色的变化，该黄色迅速褪去。

4-甲基和 4-苯基-H C 5 的特征 (附页 7)

4-取代基 (甲基或苯基) 与羰基的相互作用使黄色反向形式 (结构 7, R=甲基或苯基) 不稳定，异构化成空间阻礙较小的黄色顺向形式 (结构 6, R=甲基或苯基)，后者又快速热闭环成 H C 5 (结构 5, R=甲基或苯基)。

例 1 2

1 2 · 1 4-对-甲氧苯基酚 (2) 的制备 (附页 8)

步骤如下：

4,4'-二羟基联苯 (1) (32, 0.17 摩尔) 溶于 2 M 的氢氧化钠 (0.34 摩尔) 溶液中，于搅拌下在半小时内慢慢加入 22 克硫酸二甲酯 (0.175 摩尔)。滤出欲得产物之钠盐并干燥之，产量

为2.4克。将2.4克酚的钠盐用150毫升乙酰氯处理，过滤并除去多余的乙酰氯。处理后得到2.2克4-甲氧基-4'-乙酰基联苯(4)。

12.2 2-乙酰基4-对-甲氧苯基酚(5)的制备

取7克4-甲氧基-4'-乙酰基联苯(4)在50毫升四氯化乙烷中用5克无水氯化铝在140℃加热，使之发生弗里斯(Fries)重排。放出氯化氢，绿色的反应混合物转为橙色并变粘。半小时后，冷却反应混合物并加入5M的盐酸。用氯仿萃取有机层，用水洗，用硫酸镁干燥，过滤。自滤液中除去溶剂。核磁共振研究表明，残留的黄色为欲得产物(5)和第二组分的近似1:1的混合物。

12.3 6-对-甲氧苯基-HCl的制备

将5克上面得到的1:1混合物，3克金刚酮，2.5毫升吡咯烷和100毫升甲苯混合并煮沸4小时。反应物的下层变为红色，若用纯反应物时照例不会有此现象。倒出上部的甲苯层，除去溶剂，残余物与浓盐酸及甲醇一起煮沸以便将烯胺都水解成苯并二氢吡喃-4-酮(6)。

除去甲醇，用乙醚萃取酸性混合物。将干燥乙醚的萃取物浓缩，得到0.5克的纯苯并二氢吡喃-4-酮(6)。用硼氢化钠在甲醇中还原之得到苯并二氢吡喃醇(7)。将它与刚制得的无水硫酸铜一起加热脱水。用氯仿将6-对-甲氧苯基-HCl(8)与硫酸铜萃取分离。氯仿溶液浸渍在滤纸上。此滤纸在闪光灯下曝光显示日光变色响应成紫色。带色的极性形式示于结构(8A)。它的褪色比除6-甲氧基HCl之外的其它HCl衍生物要慢。

例13 6-对-甲氧苯基-HCl(7)(见附页4)

a) 4,4-双-对-甲氧苯基-丁-3-烯酸(5)的制备

(a) 将44.6克茴香醚(1)与35克琥珀酰氯(2)在100毫升1,2-二氯乙烷中的混合物于半小时内逐滴加入到含41.6克无水氯化铝的100毫升1,2-二氯乙烷中,维持温度0℃,混合物在室温下放置过夜,用氯仿稀释,倾入水中,用水洗,仔细地用10%的碳酸钠溶液萃取。

(b) 将碳酸钠溶液(参见上文)酸化得到20克酸(5),将其与100毫升乙酸酐和5克乙酸钠一起煮沸,得到18克乙酸4-对-甲氧苯基-7-甲氧基-1-萘酯,水解成萘酚(8)

(13.2克)。将10.3克萘酚(8)、7.1克亚金刚基乙酸和100毫升醚合三氟化硼的混合物煮沸10分钟。分离出深红色结晶产物(12.3克)并过滤。取2.7克产物在正丁醇中用硼氢化钠还原,得到0.6克6-对-甲氧苯基-9-甲氧基-HC7(9),自乙醇中得到的结晶近于无色,熔点208-209℃。其溶液显示成红色的日光变色响应,比6-苯基HC7的颜色深得多,显示了对-甲氧基取代基的重要及显著的影响。其光谱示于图4。

例14

6-氯代-HC7的制备(见附页9,图1)

a) 乙酰化和弗里斯(Fries)重排

50克4-氯-1-萘酚与200毫升含有几滴浓硫酸的乙酸酐一起煮沸半小时。将生成的油状酯(1)(R=氯)溶于150毫升四氯乙烷中,加入33克无水氯化铝。当氯化氢的大量逸出平息时,将混合物在130℃加热1.5小时,然后将粘稠的深色混合物倾入冰和盐酸中,用氯仿萃取。氯仿萃取物用无水硫酸镁干燥,过滤并蒸发,

得到 28 克 2-乙酰基-4-氯-1-萘酚。

b) 缩合、还原和脱水

将 28 克 2-乙酰基-4-氯-1-萘酚 (1)、20 克金刚酮、20 毫升吡咯烷在 250 毫升甲苯中的混合物煮沸 3 小时，除去水，象对 HC7 一样进行处理，得到 29 克 6-氯代萘并二氢吡喃-4-酮 (3)，为沾染了深绿色的晶体。核磁共振谱表明产物是带有深绿色杂质的萘并二氢吡喃-4-酮。

将 20 克 6-氯代萘并二氢吡喃-4-酮 (3) 在 300 毫升正丁醇中用 11 克硼氢化钠还原，得到 11.9 克灰白色粉状 6-氯代萘并二氢吡喃醇 (4)。

将 5.5 克 6-氯代萘并二氢吡喃醇 (4) 按前述方式与无水硫酸铜一起加热得到色烯 (5)，6-氯代 HC7，与活性炭一起在乙酸乙酯中加热脱色。自乙酸乙酯中结晶得到 6 克灰白色晶体。

6-氯代-HC7 的特征

6-氯代 HC7 在甲苯中的紫外光谱与 HC7 在甲苯中的光谱类似，示于图 5。它们的带色形式的光谱也类似，但在同样条件下受到辐照时，6-氯代 HC7 转化成黄色形式的比 HC7 要多得多，因此 6-氯代 HC7 的着色灵敏度比 HC7 高。它们的热褪色速度相近。与 HC7 相比，6-氯 HC7 不带色形式的吸收谱带向长波长移动，在辐照时生成具有高摩尔消光系数的带色形式。在甲苯中在辐照下的热逆转及其变化与 HC7 相似。对日光的敏感性比母体化合物显著地高。这一点总结如下：

A M - 2 响应				
	C o d	8 秒时光密度	60秒时光密度	饱和 时光密度
H C 7	1.66×10^{-4}	0.25	0.59	0.84
6 -cl-HC7	1.76×10^{-4}	0.4	0.87	1.2

C o d = 醋酸纤维铸模中的样品浓度 $\times$ 厚度

A M - 2 是一个具有类似日光光谱输出的标准光源。

例 1 5 (见附页 1 0 , 图 1)

本例说明了利用在碱存在下的克莱森重排型反应制备 6 - 氯代 H C 7 。

将 17.8 克 (0.1 摩尔) 4 - 氯代 - 1 - 萘酚 (1) 溶于 2 0 0 毫升氢氧化钾 (6.2 克, 0.1 摩尔) 在 1 : 1 水 / 乙醇的溶液中, 于搅拌下慢慢加入 19.4 克 (0.1 摩尔) 乙炔基金刚基氯 (2) 。混合物搅动 4 小时, 加入 1 0 0 毫升乙醚。分出醚层, 先用稀氢氧化钾溶液后用水洗。用硫酸镁干燥醚层, 过滤。

产物中含有 6 - 氯代 H C 7 (4) 以及炔丙醚 (3) 和大量醚 (5) 。

乙炔基金刚基氯制备如下 (见附页 2) 。

将 5 0 克与 1 , 2 二乙胺结合的乙炔锂慢慢加到 2 0 0 毫升含 8 2 克金刚酮 (A) 的无水四氢呋喃中。当此放热反应完成后, 在室温下搅拌混合物 3 小时, 倾注在碎冰上并用稀盐酸酸化。处理后得到醇 (1) , 在摇动下逐渐加入 2 0 0 毫升亚硫酸 (二) 氯, 将反应混合物在室温下放置 2 小时, 除去多余的亚硫酸 (二) 氯, 得到接近定量产率的油状氯化物 (2) 。

例 1 6 (见附页 1 0 , 图 2)

本例说明了用乙酸乙炔基金刚基酯和酸性氧化铝，通过新的克莱森重排反应制备 6-对-甲氧苯基 H C 1。

将 1 份乙炔锂 / 1, 2 二乙胺络合物于搅拌下加到 1 份金刚酮的四氢呋喃溶液中，加料速度应使温度维持在 60 - 75 °C 之间。加完后将反应混合物在 60 °C 搅拌 3 小时，然后倾注在碎冰（6 至 8 份）上。用二氯甲烷萃取反应混合物，分离出有机相，用无水硫酸镁干燥，过滤并除去滤液中的溶剂。残留物为乙炔基金刚醇，利用与乙酰氯的反应将其转化成乙酸酯。

将 2 克对-甲氧苯基苯酚（2）、2 克乙酸乙炔基金刚基酯和 5 克酸性氧化铝在二甲苯中迴流 1 小时，回收未反应的酚。产品中含有所要的色烯。

例 17 6-(2'-噻吩基) H C 7 T 的制备（见附页 11）

a) 将 3.6 克噻吩（1）和 3.5 克琥珀酰氯（2）在半小时内加到含 41.6 克无水氯化铝的 1, 2-二氯甲烷冰冷却的悬浮液中。将反应混合物放置过夜，倒入水中，分出有机层并用稀碳酸钠溶液仔细地萃取，得到 4, 4'-双(2'-噻吩基)丁-3-烯酸（6）与 4-(2'-噻吩基)-4-氧代丁酸（7）的 3: 2 的混合物（17.5 克）。将混合酸与含 5 克无水醋酸钠的 100 毫升乙酸酐一起煮沸 6 小时，除去乙酸酐，用乙醇萃取残留物。除去乙醇后得到 5 克乙酸酯（8），将其用氢氧化钾乙醇溶液水解，并用盐酸酸化，得到 7-(2'-噻吩基)硫茛-4-酚（9）。

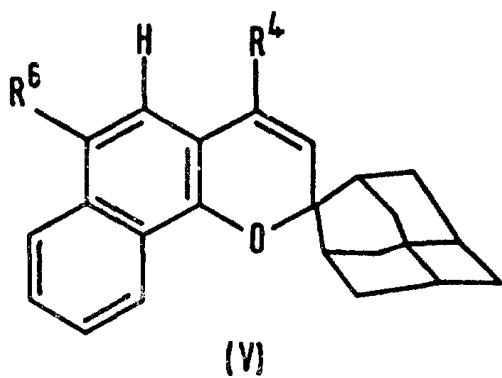
b) 3.4 克 7-(2'-噻吩基)硫茛-4-酚（9）、3.5 克乙酸乙炔基金刚基酯和 1.8 克氧化铝一起在 100 毫升二甲苯中热沸 2 小时。此溶液显示成紫色的日光变色响应，比 6-对-甲氧苯基-9

-甲氧基 H C 7 的颜色深,说明 6 -位上 2 ' -噻吩基对加深颜色的影响。

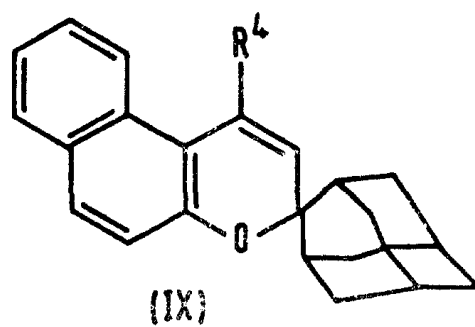
本发明的光致变色化合物可以掺到通常用来制造透镜的塑料中。在聚丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,例如聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的情形,可以在聚合混合物中加入光致变色化合物。

通常愿意采用溶液浸渍法将光致变色化合物掺入塑料透镜中。这一步骤包括将预制的透镜浸入日光变色化合物在惰性溶剂的溶液中。

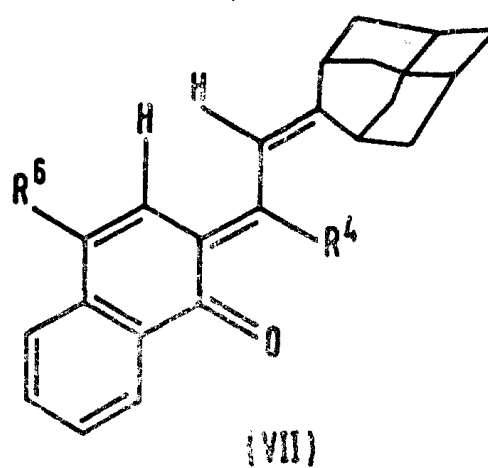
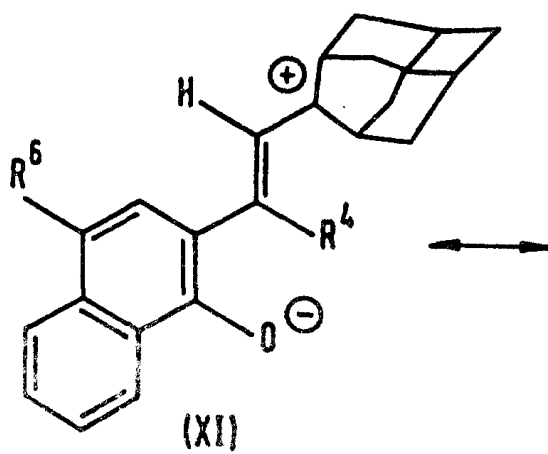
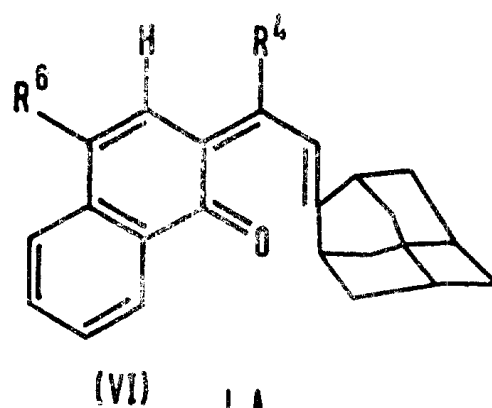
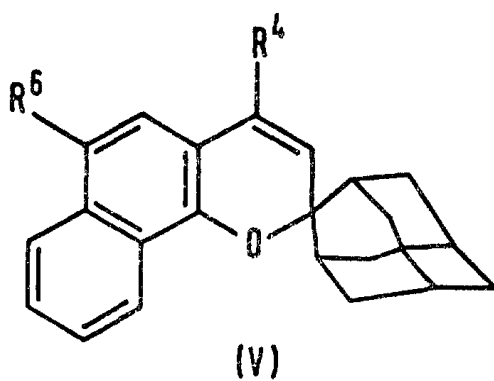
附页 I



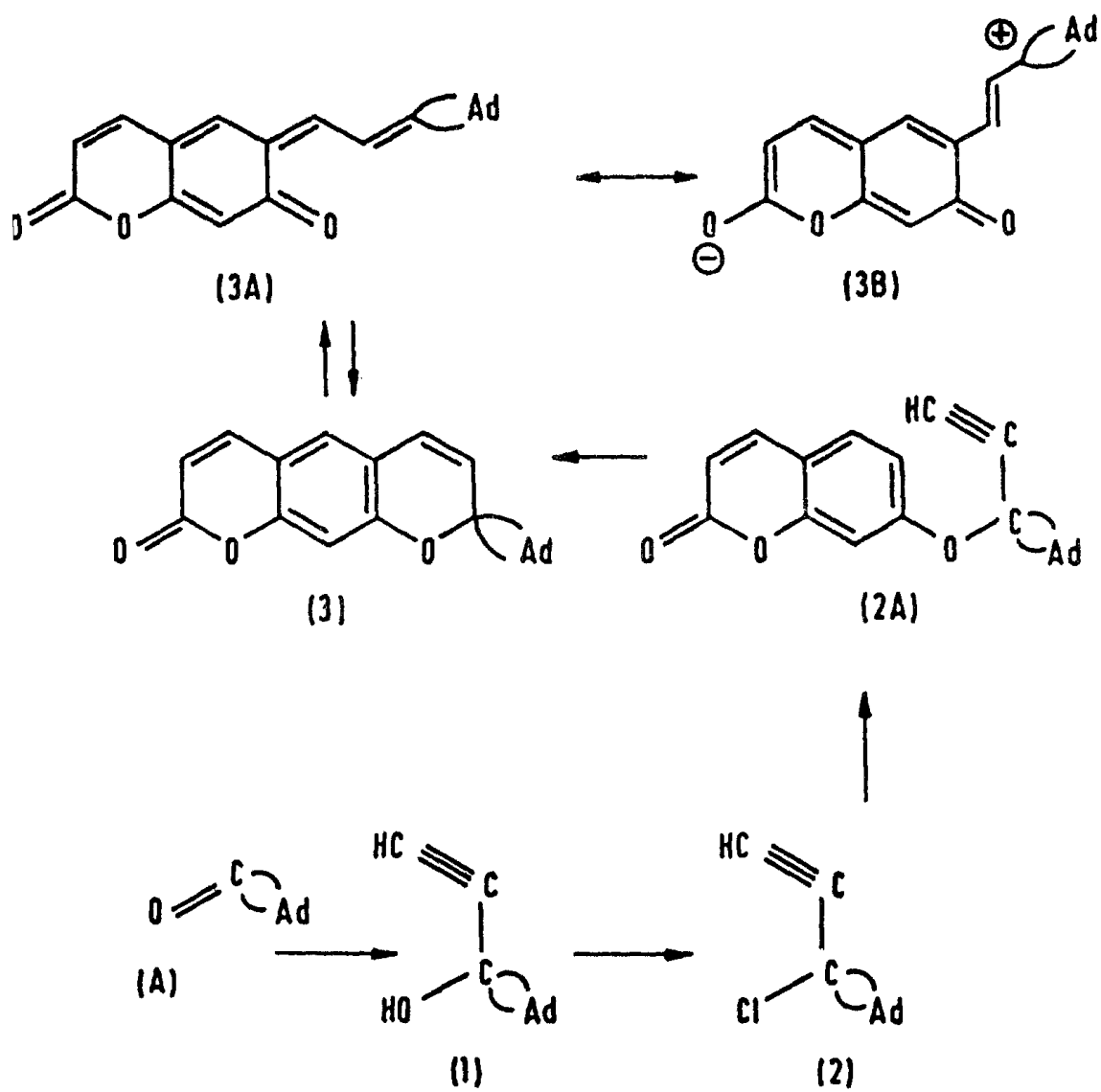
$R^6 = \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{H},$
 OH or OCH_3



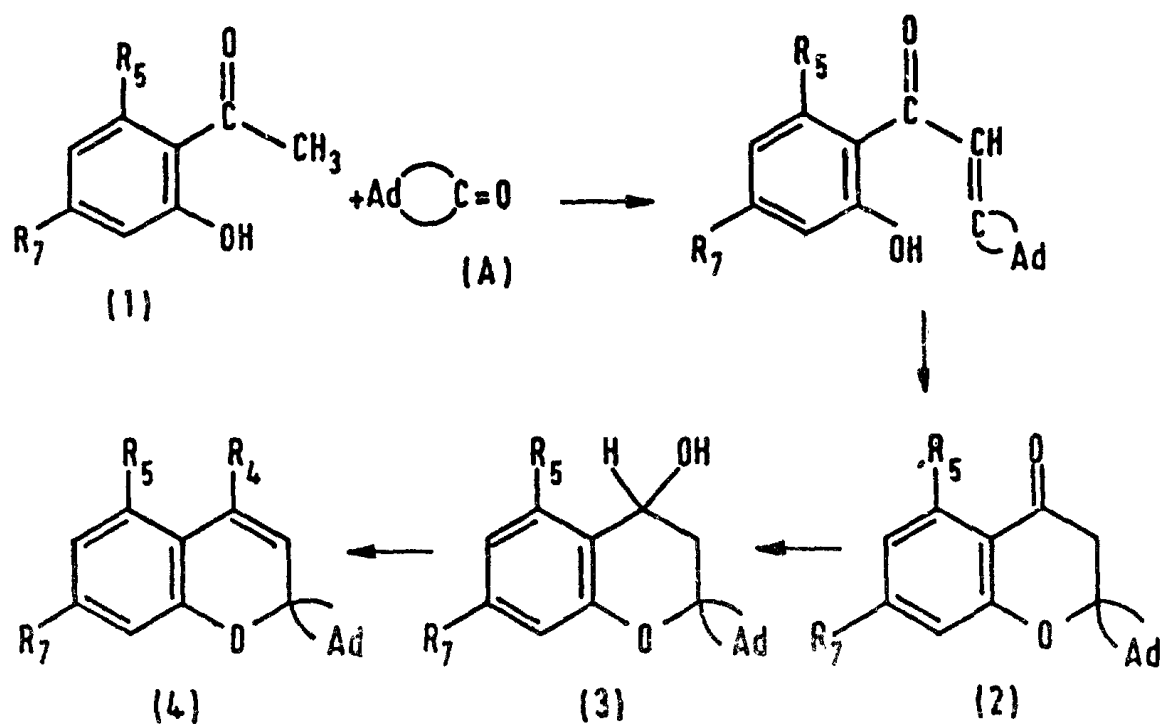
$R^4 = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3,$
 Br or H



附页 2



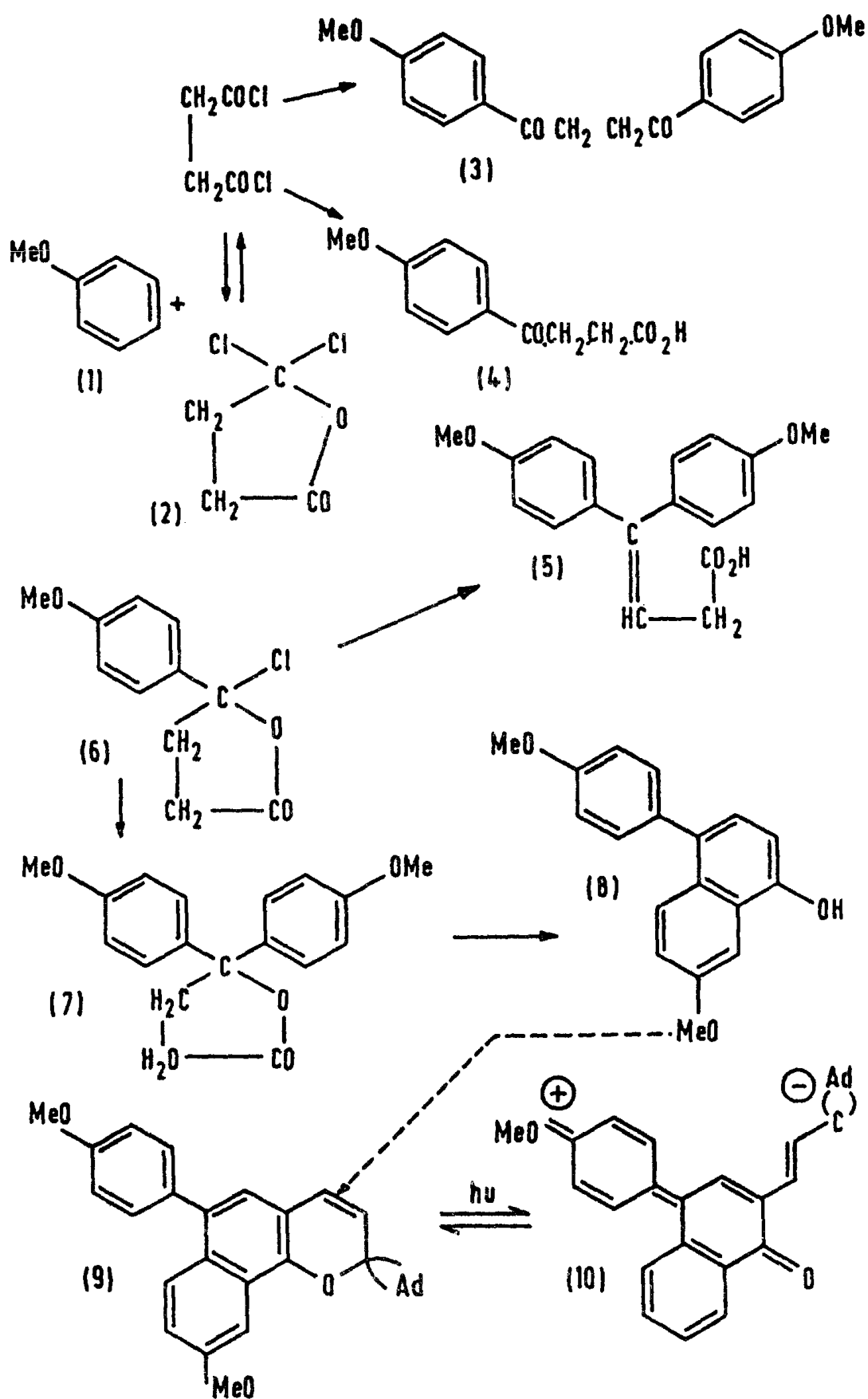
附页 3



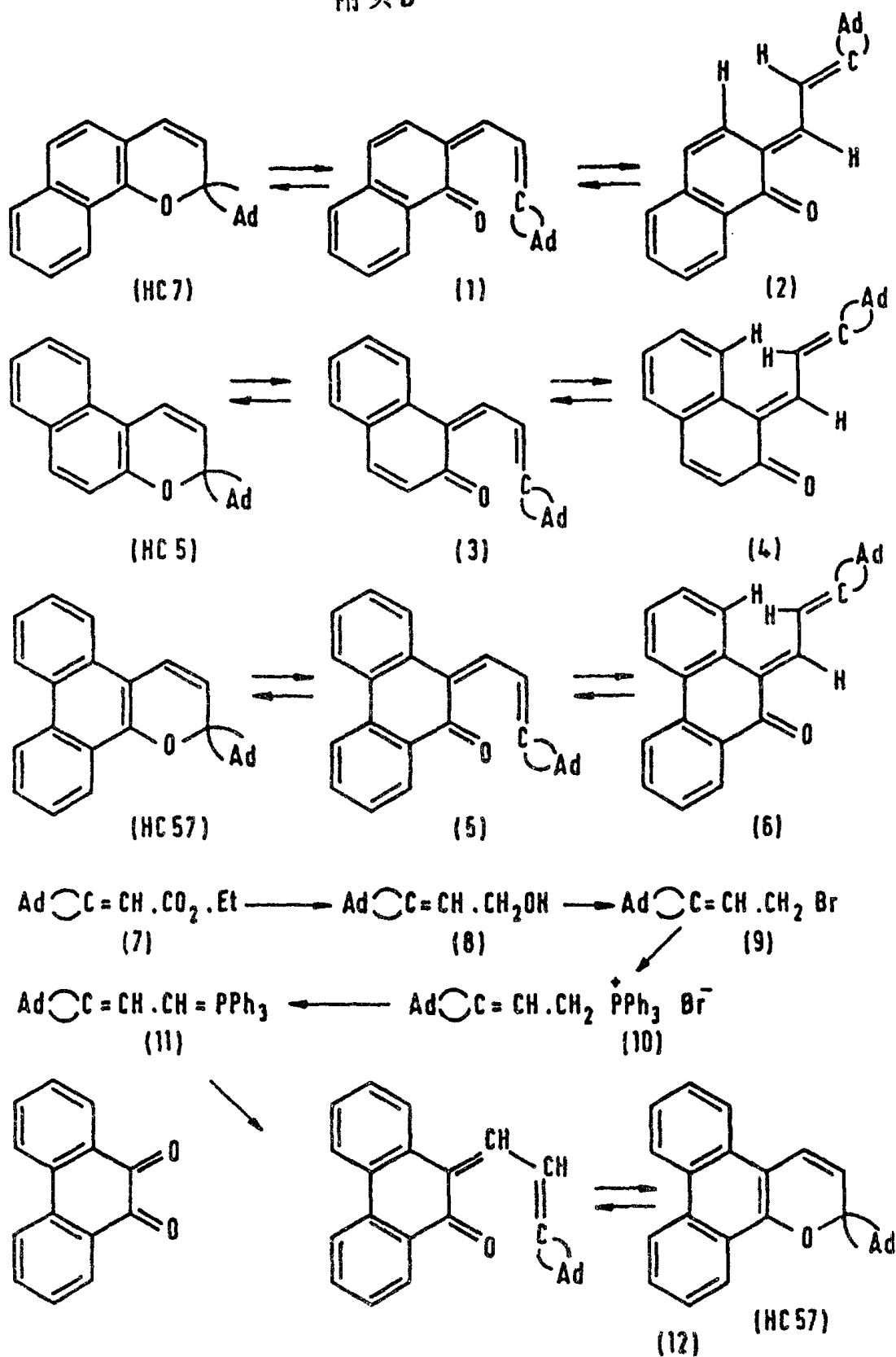
- 例 1. $\left. \begin{matrix} R_4 \\ R_5 \\ R_7 \end{matrix} \right\} = H$
- 例 2. $R_4 = \text{吡咯烷基}$
 $\left. \begin{matrix} R_5 \\ R_7 \end{matrix} \right\} = H$
- 例 3. $R_4 = \text{吗啉代}$
 $\left. \begin{matrix} R_5 \\ R_7 \end{matrix} \right\} = H$
- 例 4. $R_4 = \text{哌啶子基}$
 $\left. \begin{matrix} R_5 \\ R_7 \end{matrix} \right\} = H$

- 例 5.1 $R_4 = H$
 $\left. \begin{matrix} R_5 \\ R_7 \end{matrix} \right\} = CH_3$
- 例 5.3 $\left. \begin{matrix} R_4 \\ R_5 \\ R_7 \end{matrix} \right\} = CH_3$
- 例 5.4 $R_4 = H$
 $R_5 = CH_3$
 $R_7 = CH_3$
- 例 5.5 $\left. \begin{matrix} R_4 \\ R_5 \end{matrix} \right\} = H$
 $R_7 = OCH_3$
- 例 5.6 $R_4 = \text{—C}_6\text{H}_4\text{—OCH}_3$
 $R_5 = H$
 $R_7 = OCH_3$

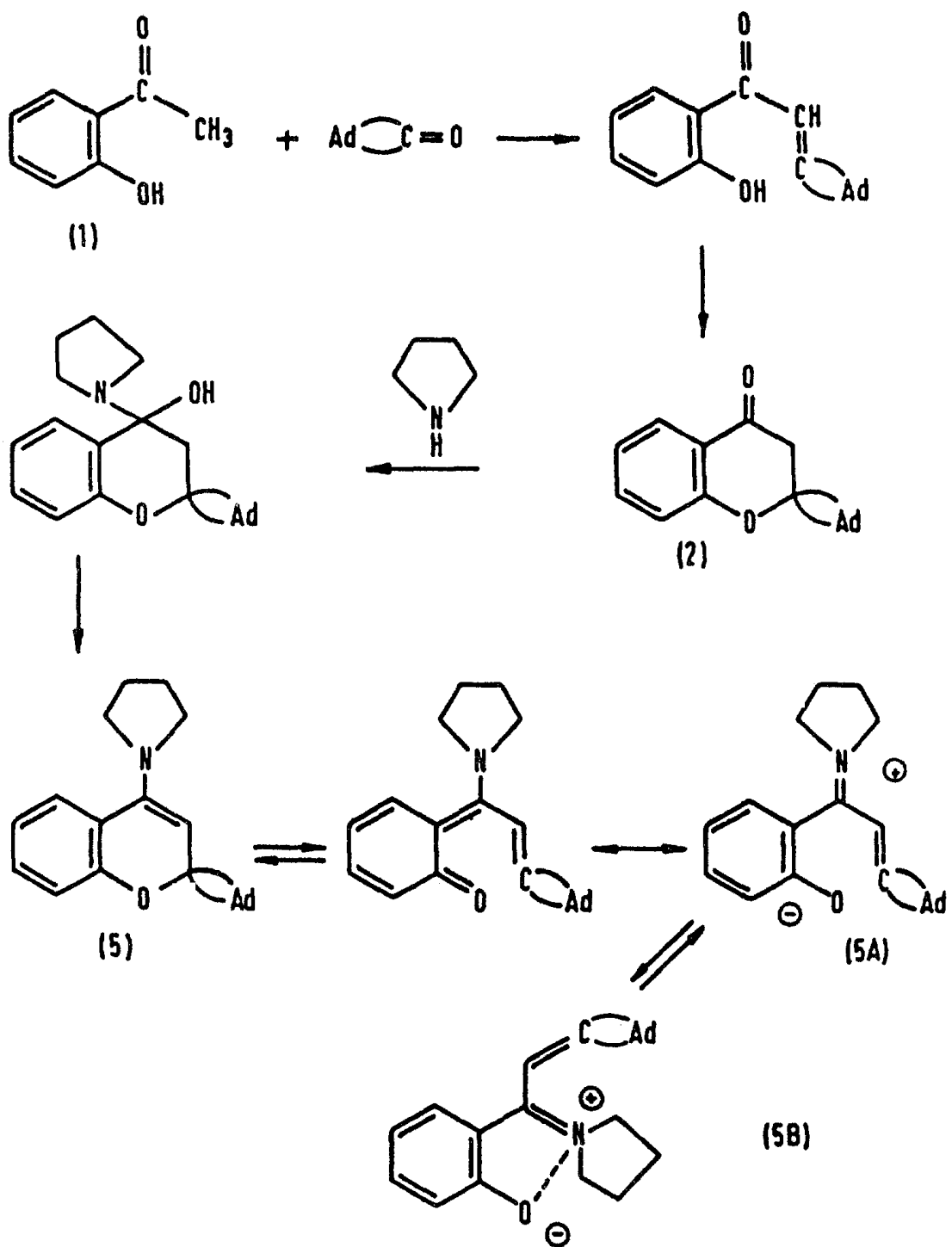
附页 4



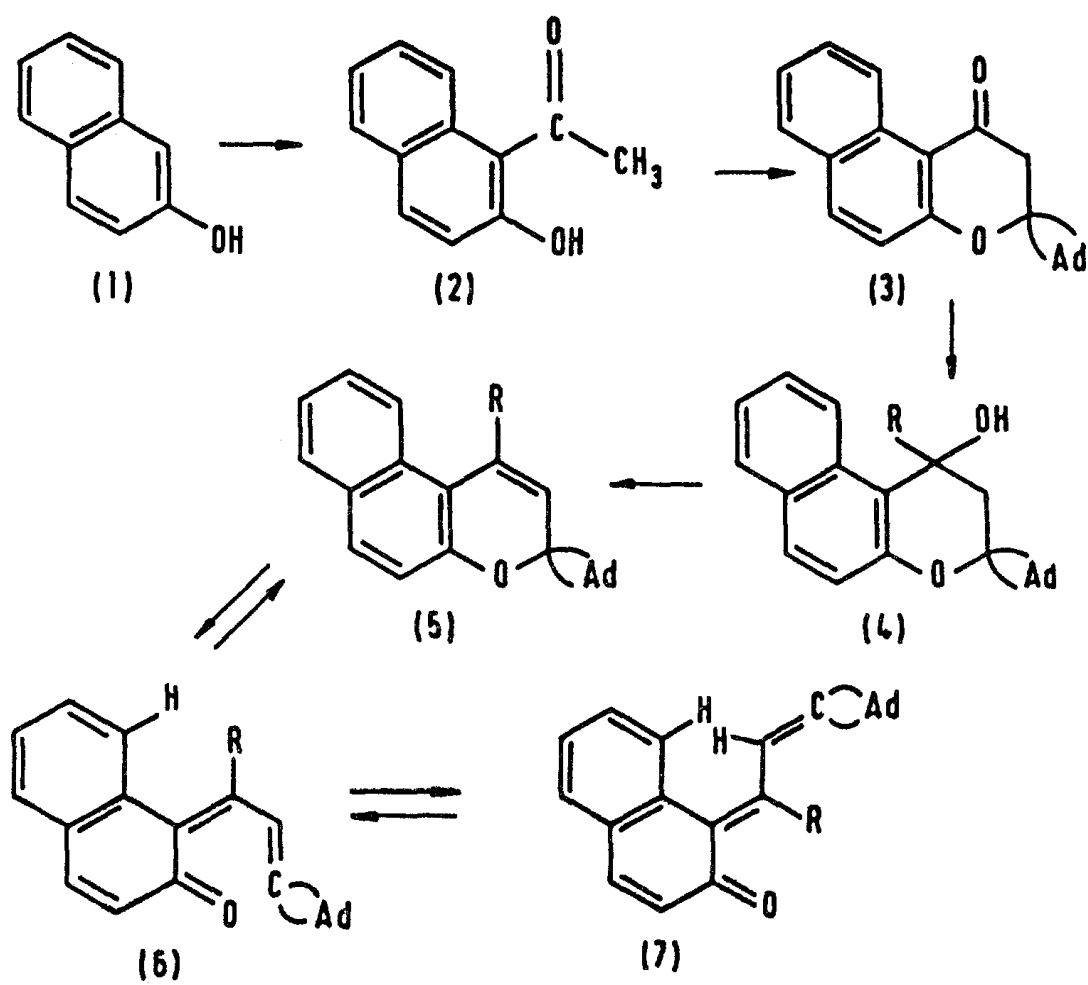
附页 5



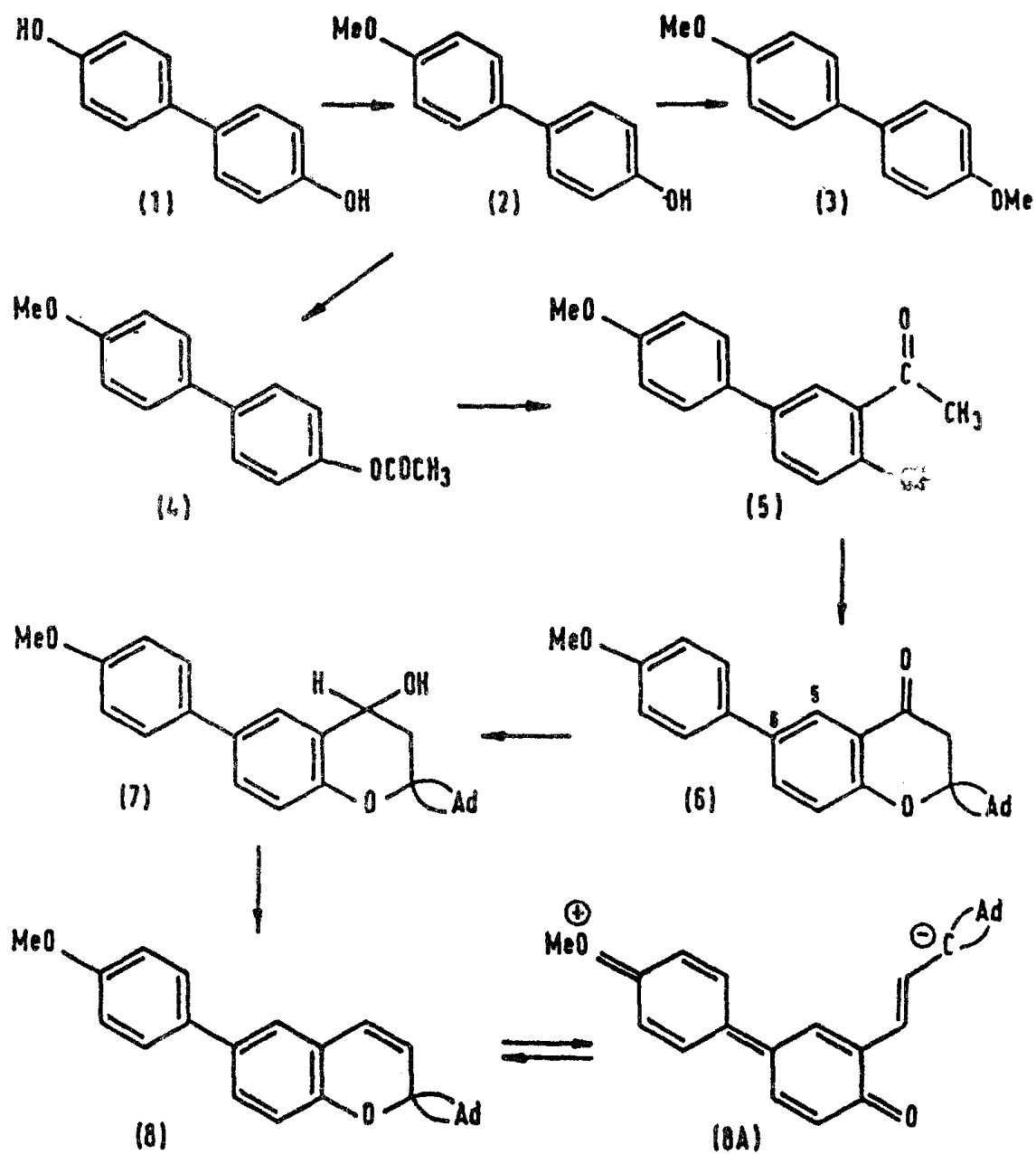
附页 6



附页 7



附页 8



附页 9

图 解 1

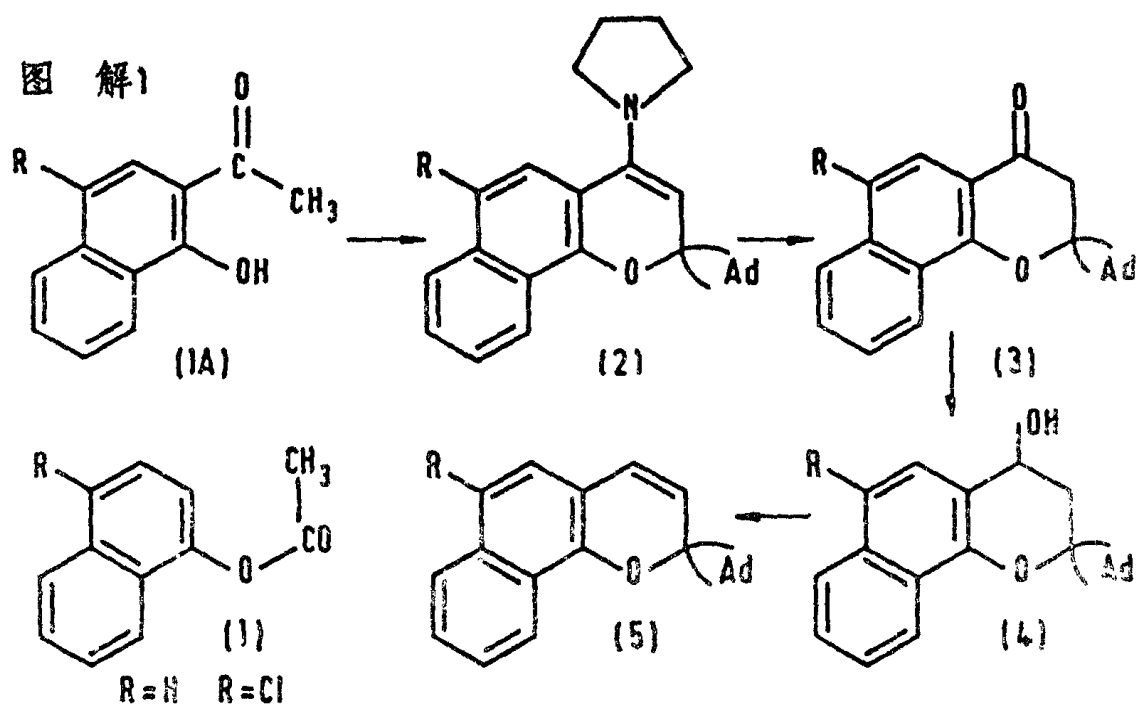


图 解 2

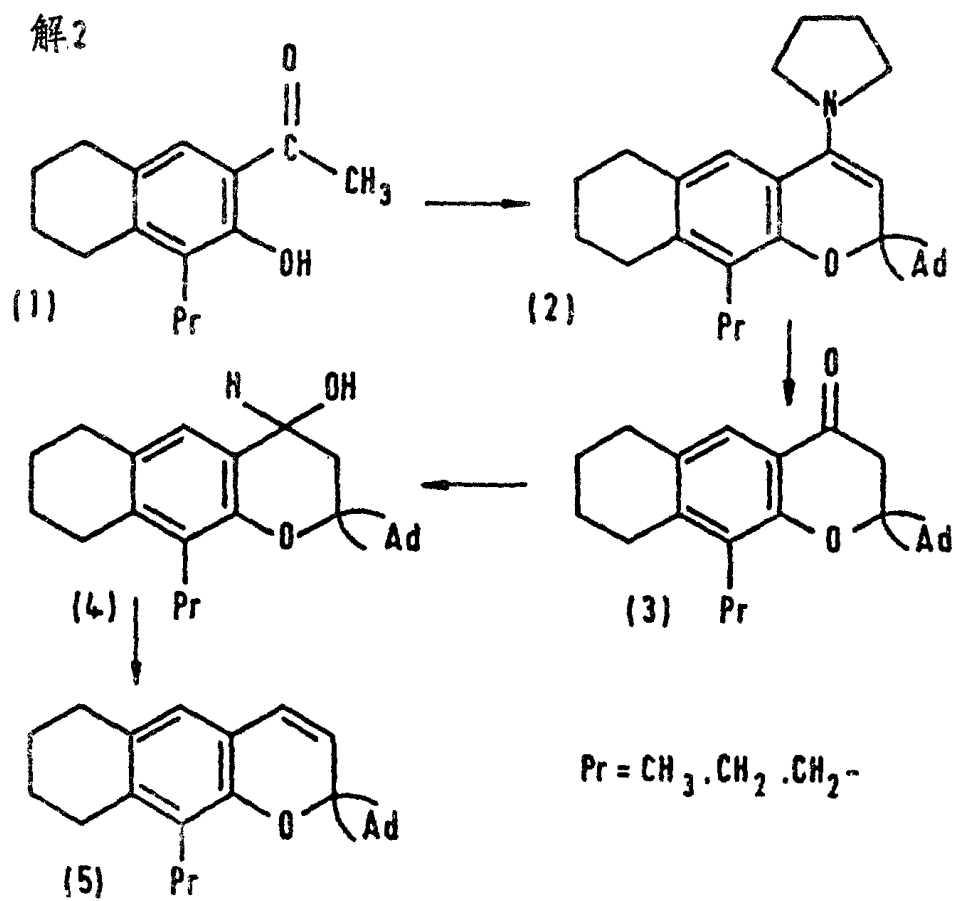


图 解 1

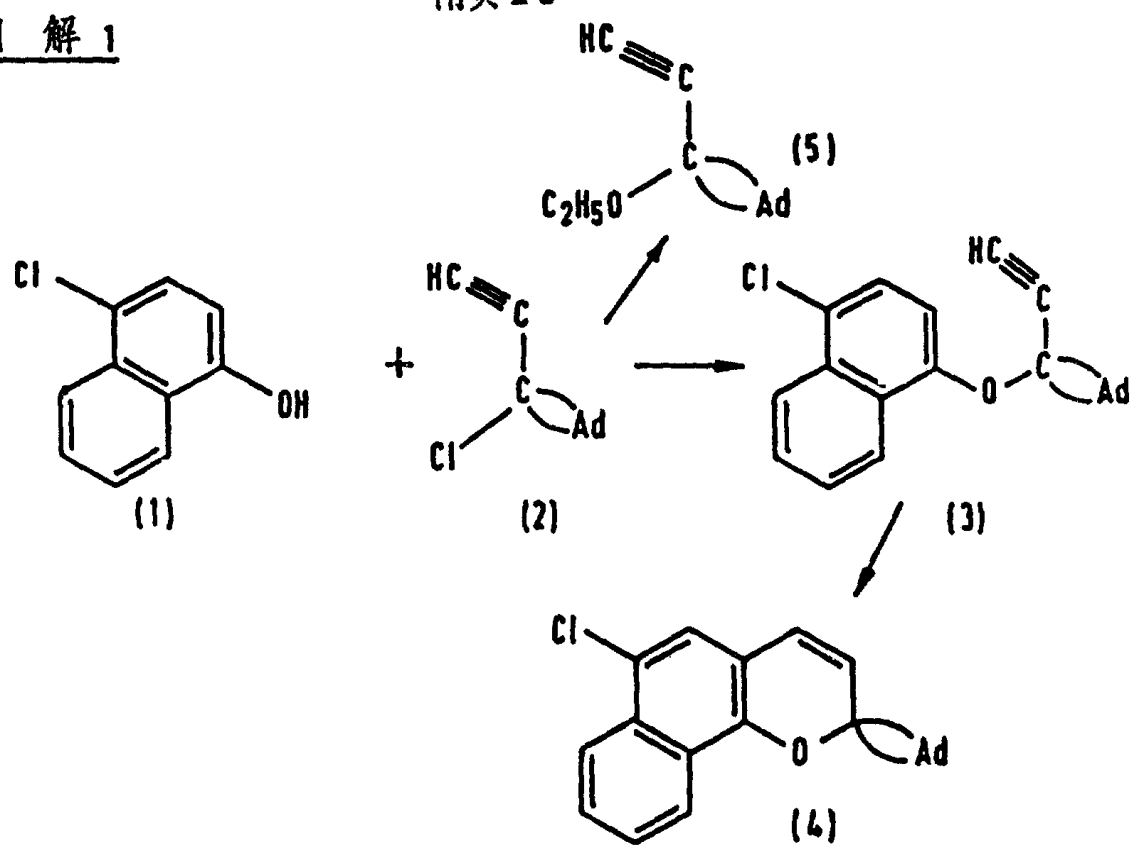
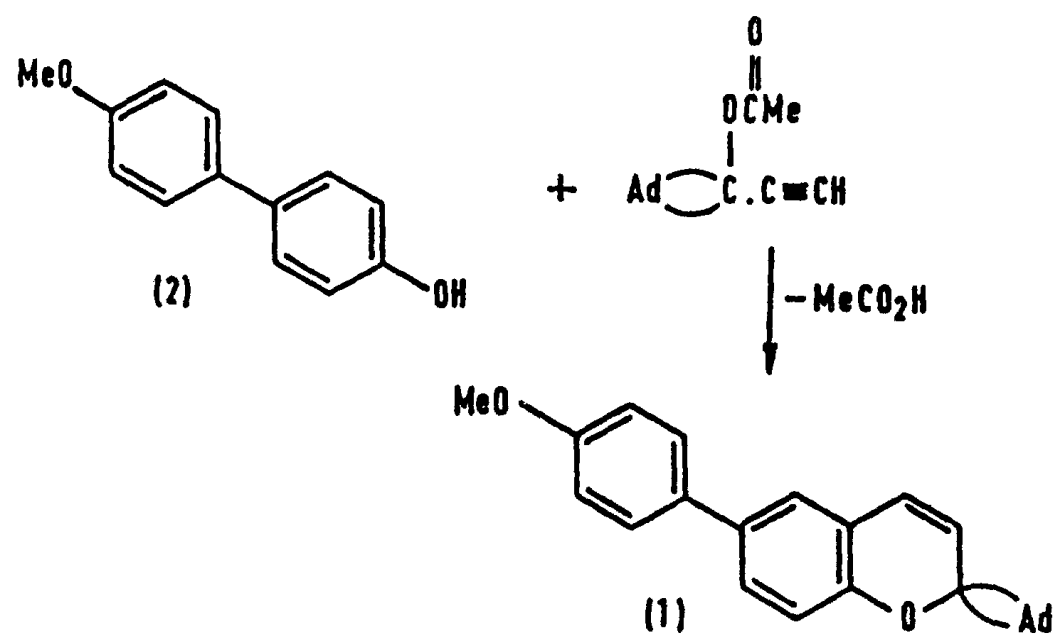
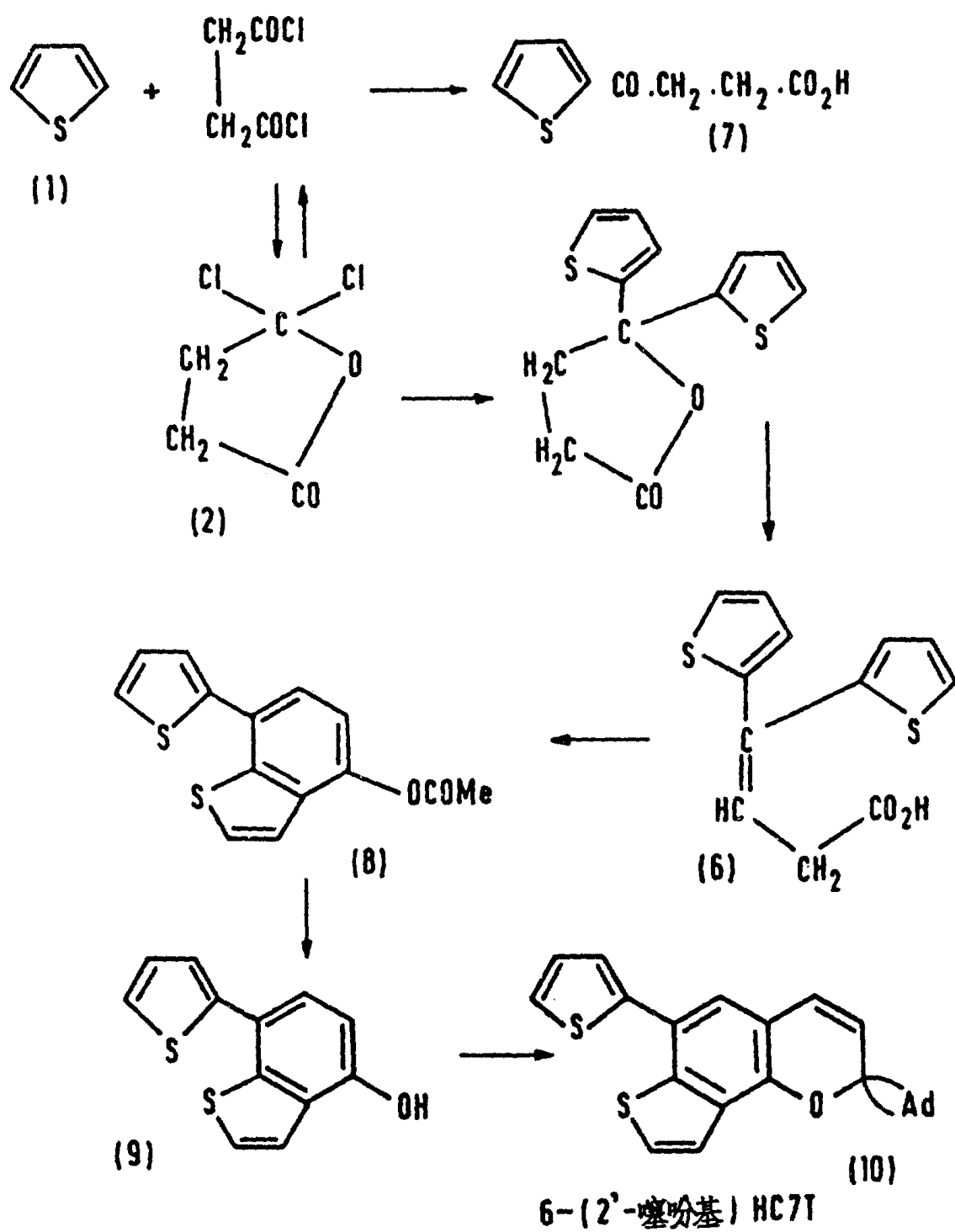


图 解 2



附页 11



勘 误 表

文件名称	页	行	补 正 前	补 正 后
说 明 书	1	倒 2	异物	异构
	3	6	1 至 3	1 至 5
	11	1 1	硫酸钠	硫酸铜 (5 克)
	15	倒 4	硼氢化锂	硼氢化钠
	21	倒 3	3 2 ,	3 2 克 ,
	2 2	1 0	黄色为	黄色油状物为
	2 3	倒 4	半小时	1 . 5 小时
	2 5	3-4	1 0 (二处)	1 0 ⁻⁴ (二处)

图 1

H C 1, H C 7 和 4 - 苯基 H C 7 在 1, 2 - 二氯甲烷中的定性光谱

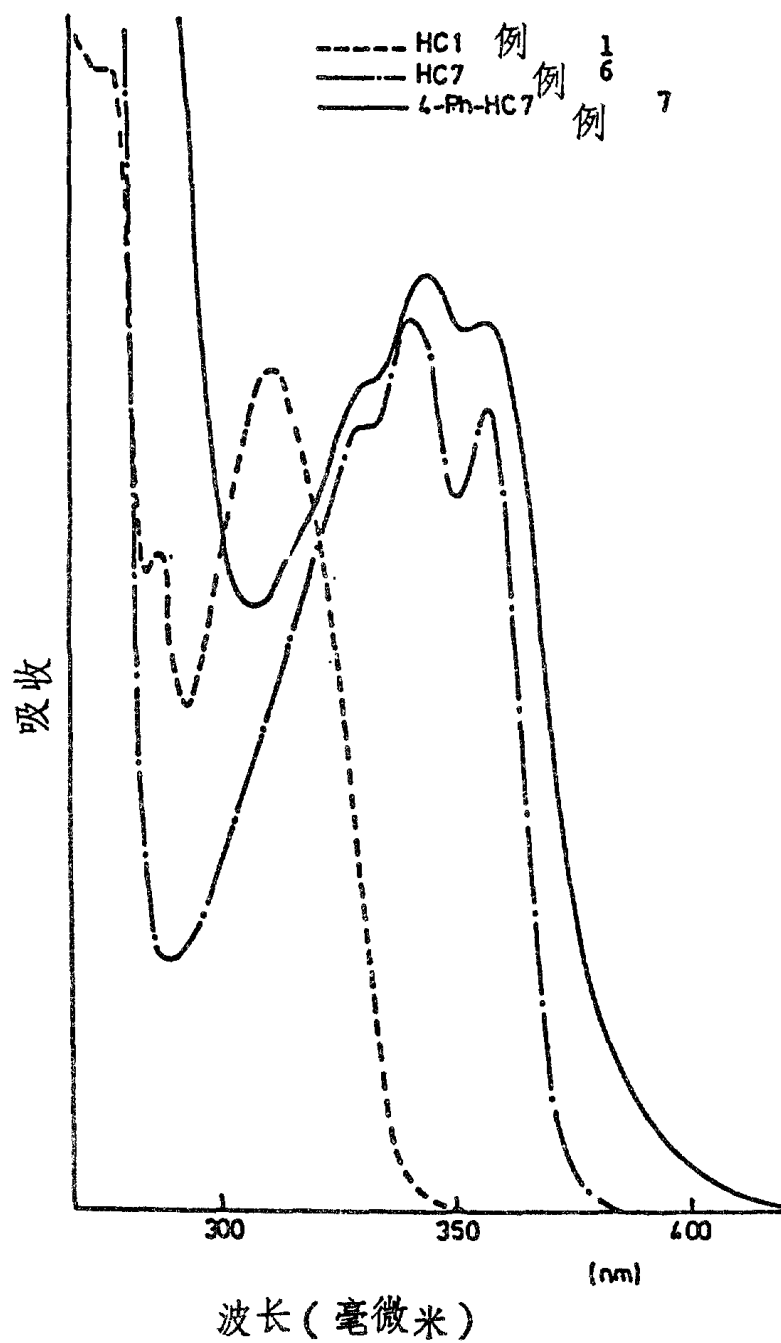


图 2

H C 7 在 1, 2 - 二氯乙烷中于闪光灯曝光前后的定性光谱

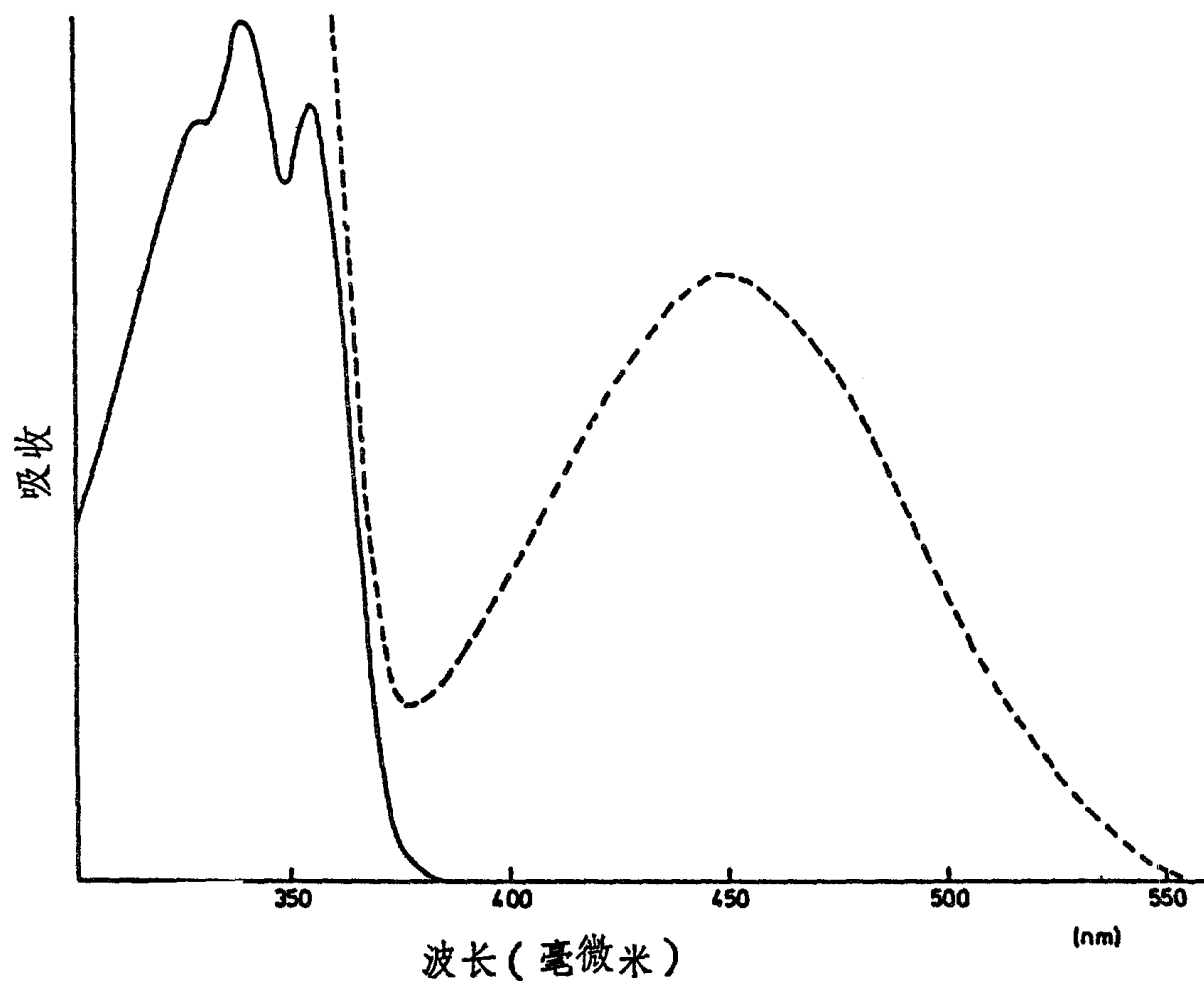


图 3

HC57 在氯仿中于闪光灯曝光前后的定性光谱

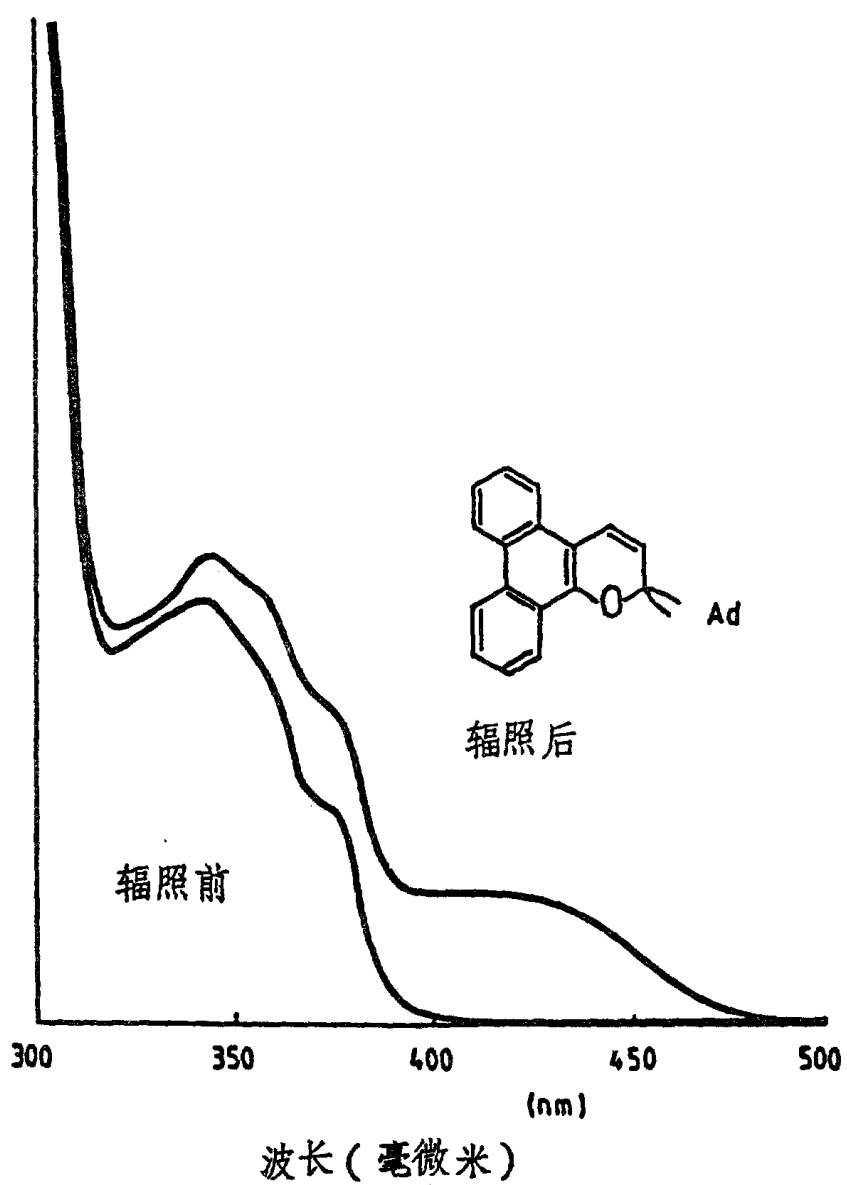


图 4

6-对-甲氧基苯基-9-甲氧基 H C 7 在甲苯中于闪光灯曝光前后的定性光谱 (例 13)

(例 13)

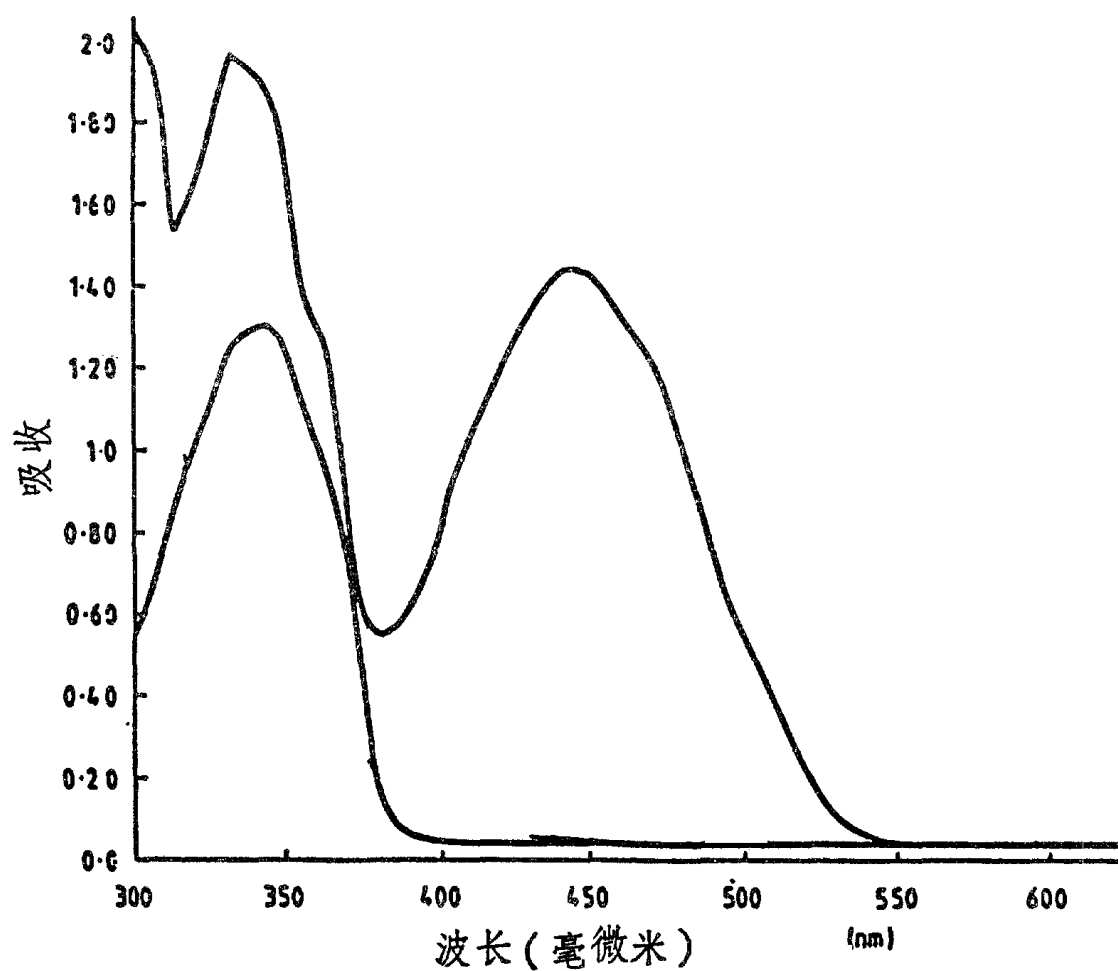


图 5

6-氯代-H C 7 在甲苯中于闪光灯曝光前后的定性光谱 (例 14)

