



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94193079.3

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C07D498/22

[43]公开日 1996年8月21日

[22]申请日 94.8.11

[30]优先权

[32]93.8.13 [33]GB[31]9316890.4

[86]国际申请 PCT/GB94/01757 94.8.11

[87]国际公布 WO95/05385 英 95.2.23

[85]进入国家阶段日期 96.2.13

[71]申请人 皮尔金顿公共有限公司

地址 英国默西赛德

[72]发明人 M·里克伍德

S·D·马思顿

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商  
标事务所

代理人 孙 爱

C07D498/20 C09K 9/02

G03C 1/73

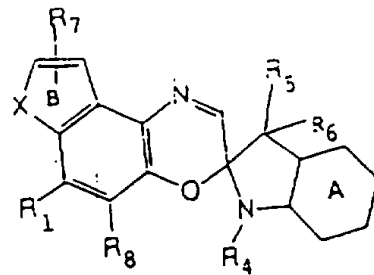
/(C07D 498/22,307:00,265:00,  
209:00)

权利要求书 6 页 说明书 25 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 螺(二氢吲哚)咪唑光致变色化合物

[57]摘要

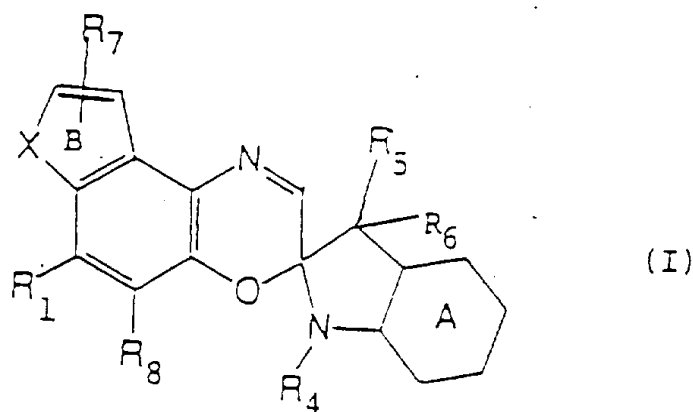
一种通式(I)的螺(二氢吲哚)咪唑化合物。式中  $R_1$  表示式  $-NR_2R_3$  的基团,其中  $R_2$  和  $R_3$  可为相同的或不同的,各自独立表示烷基或碳环基,优选芳基或杂环基,或者  $R_2$  和  $R_3$  一起与它们相连的氮原子形成一个或多个杂原子的杂环,杂环也可至少有一个选自烷基、芳基或杂芳基的取代基; $R_4$  表示一个直链的、支链的或脂环的烷基; $R_5$  和  $R_6$  可为相同的或不同的,表示烷基或碳环基或杂环基,或者  $R_5$  和  $R_6$  一起与它们相连的碳原子形成碳环或杂环,它们也可有至少一个选自烷基、芳基或杂芳基的取代基; $R_7$  表示氢原子或烷基、芳基或杂芳基,或者稠合到杂环 B 上的碳环或杂环; $R_8$  表示氢原子或选自烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、杂芳基、卤素、偶氮、亚氨基、酰氨基、酯基、氰基、三氟甲基或硝基的取代基或二烷基氨基,  $-X-$  选自  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 、 $-NH-$  或  $-NR-$ ,其中 R 表示烷基,以及环 A 是碳环或杂环,可被如上定义的  $R_8$  取代,或者可有稠合在它们上的碳环或杂环。本发明的螺(二氢吲哚)咪唑化合物在透镜如太阳镜中以及在小汽车和飞机的光致变色的透明软片中用作光致变色材料。



(I)

# 权 利 要 求 书

1. 一种通式(I)的螺(二氢吡啶)噁嗪化合物:



式中  $R_1$  表示式  $-NR_2R_3$  的基团, 其中  $R_2$  和  $R_3$  可为相同的或不同的, 各自独立表示烷基或碳环基, 优选芳基或杂环基, 或者  $R_2$  和  $R_3$  一起与它们相连的氮原子形成一个或多个杂原子的杂环, 杂环也可至少有一个选自烷基、芳基或杂芳基的取代基;

$R_4$  表示一个直链的、支链的或脂环的烷基;

$R_5$  和  $R_6$  可为相同的或不同的, 表示烷基或碳环基或杂环基, 或者  $R_5$  和  $R_6$  一起与它们相连的碳原子形成碳环或杂环, 它们也可有至少一个选自烷基、芳基或杂芳基的取代基;

$R_7$  表示氢原子或烷基、芳基或杂芳基, 或者稠合到杂环 B 上的碳环或杂环;

$R_8$  表示氢原子或选自烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、杂芳基、卤素、偶氮、亚氨基、酰氨基、酯基、氰基、三氟甲基或硝基的取代基或二烷基氨基；

$-X-$  选自  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 、 $-NH-$  或  $-NR-$ ，其中  $R$  表示烷基，以及

环  $A$  是碳环或杂环，可被如上定义的  $R_8$  取代，或者可有稠合在它们上的碳环或杂环。

2. 根据权利要求 1 的螺(二氢吲哚)喹恶嗪化合物，其中  $-X-$  为  $-O-$  (以形成呋喃环)， $R_7$  为稠合到所述的呋喃环上的苯环，以及  $R_8$  为氢原子。

3. 根据权利要求 1 或 2 的螺(二氢吲哚)喹恶嗪化合物，其中  $R_1$  为哌啶子基或吗啉代基。

4. 根据权利要求 1、2 或 3 的螺(二氢吲哚)喹恶嗪化合物，其中  $R_4$  为  $C_1-C_8$  烷基，优选甲基、异丁基或新戊基。

5. 根据上述权利要求中任一项的螺(二氢吲哚)喹恶嗪化合物，其中  $R_5$  和  $R_6$  各自独立表示  $C_1-C_8$  烷基，优选甲基、异丁基或新戊基。

6. 根据权利要求 1-4 中任一项的螺(二氢吲哚)喹恶嗪化合物，其中  $R_5$  和  $R_6$  一起与它们相连的碳原子形成螺己基。

7. 根据上述权利要求中任一项的螺(二氢吲哚)喹恶嗪化合物，其中环  $A$  为苯环或在 5 位中有烷氧基的苯环；或在 7 位中有氮原子的吡啶环，也可在环的 5 位或 6 位用单  $CF_3-$  基取代或在 4 位和 6 位用 2 个  $CF_3-$  基取代；或在环的 4 位和 7 位有氮原子的吡嗪环。

8. 1, 3, 3-三甲基-6'-哌啶子基螺[2H-吡啶 2, 3'-[3H]-[2H-[1, 4]苯并喹啉并[6, 5-b]苯并呋喃]]。

9. 5-三氟甲基-1, 3, 3-三甲基-6'-哌啶子基[2H-吡咯并[2, 3-b]吡啶-2, 3'-[3H]-[2H-[1, 4]苯并喹啉并[6, 5-b]苯并呋喃]]。

10. 5-甲氧基-1, 3, 3-三甲基-6'-哌啶子基螺[2H-吡啶 2, 3'-[3H]-[2H-[1, 4]苯并喹啉并[6, 5-b]苯并呋喃]]。

11. 1, 3, 3-三甲基-6'-哌啶子基螺[2H-吡啶并[2, 3-b]吡啶-6, 3'-[3H]-[2H[1, 4]苯并喹啉并[6, 5-b]苯并呋喃]]。

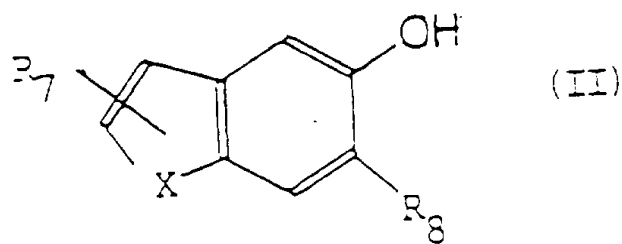
12. 3, 3-二甲基-1-新戊基-6'-哌啶子基螺[2H-吡啶 2, 3'-[3H]-[2H-[1, 4]苯并喹啉并[6, 5-b]苯并呋喃]]。

13. 6-三氟甲基-1, 3, 3-三甲基-6'-哌啶子基螺[2H-吡咯并[2, 3-b]吡啶-2, 3'-[3H]-[2H-[1, 4]苯并喹啉并[6, 5-b]苯并呋喃]]。

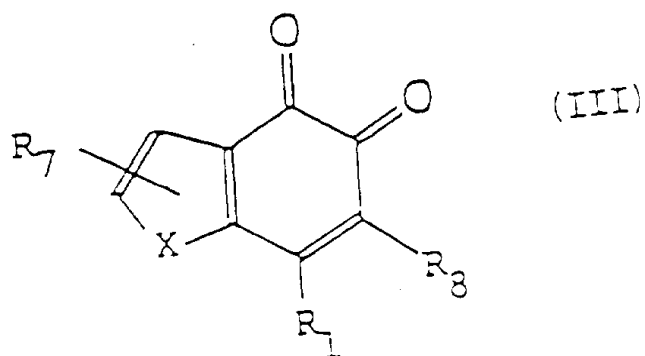
14. 4, 6-双(三氟甲基)-1, 3, 3-三甲基-6'-哌啶子基螺[2H-吡咯并[2, 3-b]吡啶-2, 3'-[3H]-[2H-[1, 4]苯并喹啉并[6, 5-b]苯并呋喃]]。

15. 一种制备如权利要求 1 定义的通式(I)的螺(二氢吡啶)喹啉化合物的方法, 该法包括

(a) 在铜(II)盐和式  $R_1H$  的胺的配合物存在下, 用氧化通式(II)的化合物

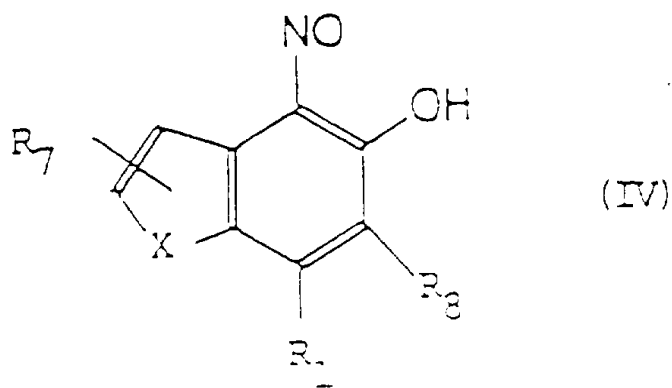


式中  $X$ 、 $R_7$  和  $R_8$  定义同权利要求 1, 生成式 (III) 的化合物



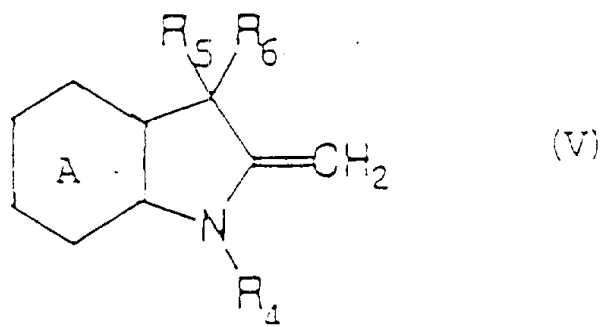
式中  $X$ 、 $R_1$ 、 $R_7$  和  $R_8$  定义同权利要求 1,

(b) 在回流下加热式 (III) 的化合物和盐酸羟胺, 生成式 (IV) 的亚硝基-羟基化合物



式中  $X$ 、 $R_1$ 、 $R_7$  和  $R_8$  定义同权利要求 1, 以及

(c) 式 (IV) 的亚硝基-羟基化合物与式 (V) 的 2-亚烷基吲哚化合物缩合



式中  $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  和环 A 定义同权利要求 1。

16. 一种含有聚合物基质材料的光致变色制品, 该材料有加在其中或涂在其上的权利要求 1—14 中任一项规定的螺(二氢吲哚)恶嗪化合物。

17. 根据权利要求 16 的光致变色制品, 其中聚合物基质材料选自多元醇(碳酸烯丙酯)单体的聚合物、聚丙烯酸酯、聚烷基丙烯酸酯、乙酸纤维素、三乙酸纤维素、乙酸丙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚氨酯、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚苯乙烯、苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯/丙烯腈共聚物和聚乙烯缩丁醛。

18. 根据权利要求 17 的光致变色制品, 其中聚合物基质材料是聚氨酯或二乙二醇双(碳酸烯丙酯)的聚合物。

19. 根据权利要求 16、17 或 18 的光致变色制品, 其中按聚合物基质材料的重量计, 螺(二氢吲哚)恶嗪化合物的用量为 0.001—0.5% (重)。

20. 一种权利要求 16—19 中任一项的光致变色制品, 它还含有另外选自螺(二氢吲哚)萘并恶嗪、螺(二氢吲哚)吡啶并苯并恶嗪、螺(二氢吲哚)苯并恶嗪和萘并吡喃的光致变色化合物。

21. 根据权利要求 20 的光致变色制品, 其中, 另外的光致变色化合物的用量, 按聚合物基质材料的总量计为 0.001—0.5% (重)。

22. 一种权利要求 16—21 中任一项的光致变色制品, 它呈透镜形式。

23. 根据权利要求 22 的光致变色制品, 其中透镜是眼科透镜。

# 说 明 书

---

## 螺(二氢吲哚)噁嗪光致变色化合物

本发明涉及某些新型的光致变色螺(二氢吲哚)噁嗪化合物以及含有这些化合物的制品和组合物。

光致变色是大家熟悉的物理现象,这些现象可从某些类型的化合物观察到。可在“*Photochromism: Molecules and Systems*”, *Studies in Organic Chemistry* 40, Edited by H. Durr and H. Bouas-Laurent, Elsevier 1990 中找到有关这一现象的详细描述。

已经知道螺噁嗪化合物作为一类化合物能显示光致变色效应。例如, EP 0358774 公开了一系列光致变色螺噁嗪化合物,据说这些化合物具有极好的抗疲劳性,并能提供许多种不同的色调。

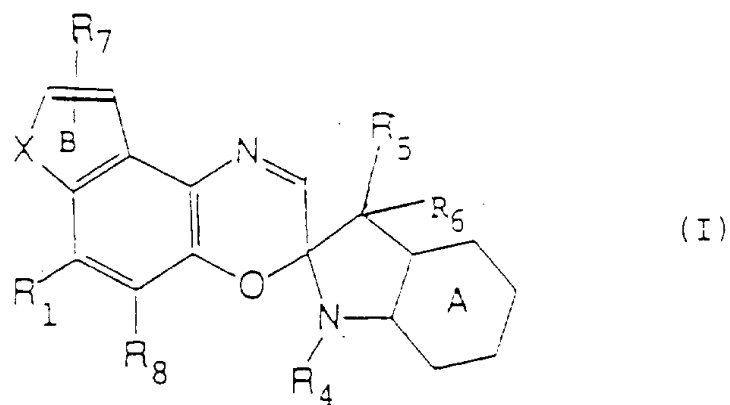
US 4986934 公开了各种螺苯并噁嗪吡咯并吡啶化合物。

我们申请的 EP0245020 公开了许多种螺噁嗪光致变色化合物,它们的特征在于在分子中的 6' 位上存在氨基官能度。发现在该专利说明书中描述的化合物在其变暗状态时有强的暗色。

我们现已发现一类其他的螺(二氢吲哚)噁嗪化合物,这类化合物在其变暗状态时也有强的暗色。本发明的新型螺(二氢吲哚)化合物的重要特征之一是,它们在分子中的 6' 位带有取代的氨基。

因此,本发明提供一种通式(I)的螺(二氢吲哚)噁嗪化合物:





式中  $R_1$  表示式  $-NR_2R_3$  的基团，其中  $R_2$  和  $R_3$  可为相同的或不同的，各自独立地表示烷基或碳环基，优选芳基或杂环基，或者  $R_2$  和  $R_3$  一起与它们相连的氮形成有一个或多个杂原子的杂环，杂环也可带有至少一个选自烷基、芳基或杂芳基的取代基；

$R_4$  表示一个烷基，可为直链的、支链的或脂环的；

$R_5$  和  $R_6$  可为相同的或不同的，表示烷基或碳环基或杂环基，或者  $R_5$  和  $R_6$  一起与它们相连的碳原子形成一个碳环或杂环，这些环也可有至少一个选自烷基、芳基或杂芳基的取代基；

$R_7$  表示氢原子或烷基、芳基或杂芳基，或稠合到杂环  $B$  上碳环基或杂环基；

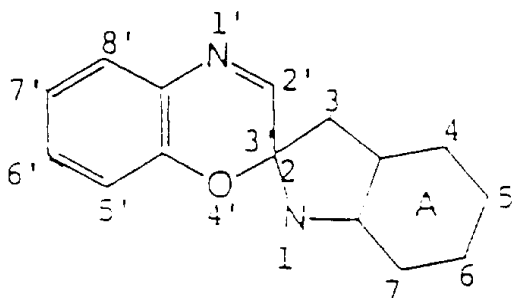
$R_8$  表示氢原子或选自烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、杂芳基、卤素、偶氮、亚氨基、酰氨基、酯基、氰基、三氟甲基或硝基的取代基、或二烷基氨基；

$-X-$  选自  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 、 $-NH-$  或  $-NR-$ ，其中  $R$  表示烷基，以及

环  $A$  为一碳环或杂环，它们也可用如上定义的式  $R_8$  取代，或者也可有碳环或杂环稠合在其上。

为了避免弄错，整个说明书中用来描述本发明螺恶嗪化合物

的环编号次序如下：

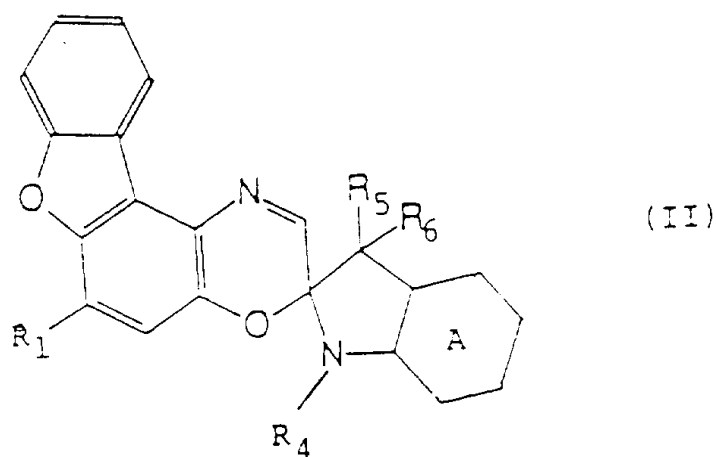


与在分子中 6' 位没有氨基取代基的对应材料得到的颜色相比，本发明的螺(二氢吲哚)恶嗪化合物在变暗的状态时显示很暗的颜色(通常是红色，但也包括其他颜色，一直到蓝色)。

在变暗状态时呈红色的本发明的光致变色材料特别适用于与其变暗状态时显示绿色的辅助螺恶嗪化合物混合。典型的呈绿色的化合物在我们申请的英国专利申请 9225346 中作了描述。通过本发明的化合物与这样的绿色光致变色化合物混合，可以得到一种在变暗状态时产生中和色或灰色的光致变色化合物的组合混合物，它可用于某些有色透镜，例如用于太阳镜。

本发明光致变色材料的另一优点是，它们是极有效的长波紫外线(340—400 纳米：UVA 射线)的吸收剂，所以它们对光化射线是很敏感的。这就意味着，这些材料对紫外线提供了进一步防护。

根据本发明，优选的螺恶嗪是通式(I)的化合物，其中—X—为—O—(以形成呋喃环)， $R_7$  为稠合在所述呋喃环上的苯环， $R_8$  为氢原子，也就是通式(II)的化合物：



式中  $R_1$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  和环  $A$  定义同上。

环  $A$  优选为苯环或在 5 位有烷氧基(通常为甲氧基)的苯环; 或者为在环的 7 位有氮原子的吡啶环,也可在环的 5 位或 6 位被单个  $CF_3$ -基取代或在环的 4 位和 6 位被两个  $CF_3$ -基取代; 或者为在环的 4 位和 7 位有氮原子的吡嗪环。

在整个说明书中,除非另加说明,术语“烷基”指有 1—4 个碳原子的烷基。同样,术语“烷氧基”指有 1—4 个碳原子的烷氧基。

此外,在上述对  $R_1$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  和  $R_7$  的定义中,除非另加说明,每当提到碳环或杂环(或碳环基或杂环基),应理解为这样的碳环或杂环(或碳环基或杂环基),可为未取代的或可有一个或多个选自如下基团的取代基: 卤素原子、烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、杂芳基、氨基、取代氨基、偶氮、亚氨基、酰氨基、羧酸根、酯基、氰基、三氟甲基或硝基,或者这类环可有一个或多个另外的环稠合在其上的环。

为了避免弄错,在上述  $R_1$  的定义中,  $-NR_2R_3$  基包括在其环系范围内,其中一个或多个另外的环稠合到杂环上,这样的环系可

包括饱和环和/或不饱和环。

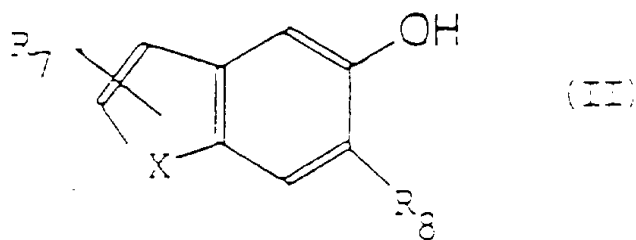
$R_1$  取代基优选为哌啶子基或吗啉代基。

$R_4$  取代基优选为  $C_1-C_8$  烷基,通常为甲基、异丁基或新戊基。

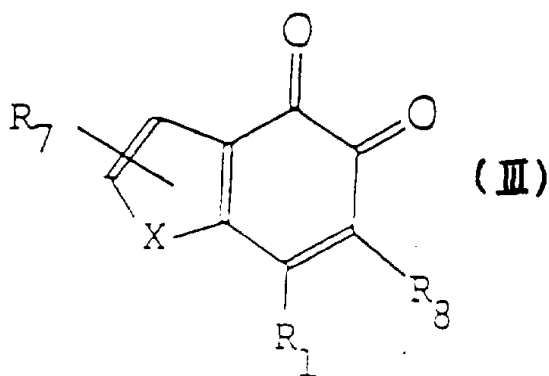
$R_5$  和  $R_6$  取代基优选为  $C_1-C_8$  烷基,通常为甲基、异丁基或新戊基,或者  $R_5$  和  $R_6$  一起与它们相连的碳原子形成螺己基。

根据本发明的另一方面,提供一种制备通式(I)的螺(二氢吡啶)恶嗪化合物的方法,该法包括

(a) 在铜(II)盐与式  $R_1H$  的胺的配合物存在下,用氧使通式(II)的化合物(其中  $X$ 、 $R_7$  和  $R_8$  定义同上)氧化,

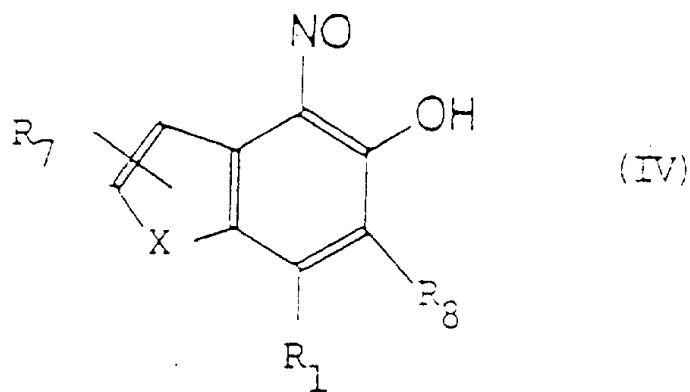


得到式(III)的化合物



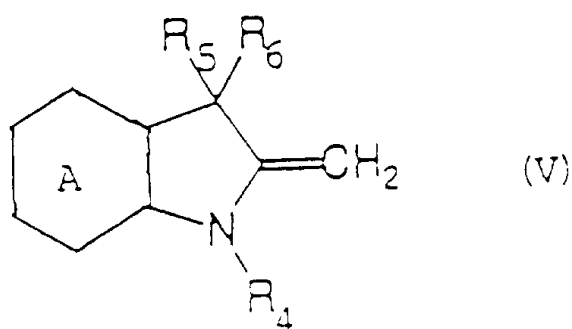
式中  $X$ 、 $R_1$ 、 $R_7$  和  $R_8$  定义同上,

(b) 式(III)化合物与盐酸羟胺在回流下加热,得到式(IV)的亚硝基一羟基化合物



式中  $X$ 、 $R_1$ 、 $R_7$  和  $R_8$  定义同上, 以及

(c) 式 (IV) 的亚硝基—羟基化合物与式 (V) 的 2-烷叉吲哚化合物缩合



式中  $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  和环  $A$  定义同上。

已发现本发明的新型螺(二氢吲哚)恶嗪化合物特别适合作为光致变色材料加到聚合物基质材料中, 以便给予所述的聚合物基质材料光致变色性能。

本发明的光致变色化合物可按已知的方法加到塑料基质材料中, 例如在 EP0245020 或 US5066818 中公开的方法。

本发明的螺恶嗪化合物比背景技术的可比结构的材料有大得多的诱发光密度 (IOD)。因此, 与用背景技术的光致变色材料达到相同光致变色效果所需的用量相比, 给予聚合物基质材料或溶液有效程度光致变色作用所需的本发明光致变色材料的用量大大减少。

减少本发明光致变色材料的用量不仅可节省费用,而且还有另一好处,光致变色材料在变色状态时可能出现的任何不希望有的颜色必然减少,这些颜色或者通过光致变色材料本身固有的颜色产生,或者通过在光致变色材料使用过程中可能产生的任何有色降解/疲劳产物产生。

本发明螺(二氢吲哚)噁嗪化合物的颜色范围为490—610纳米,因此本发明的材料在其变暗状态时呈红色或红紫色或兰色。在褪色或变色状态时,该材料呈无色或浅色。

典型的聚合物基质材料是光学透明的聚合物材料,如多元醇(碳酸烯丙酯)单体的聚合物、聚丙烯酸酯(如聚甲基丙烯酸甲酯)、乙酸纤维素、三乙酸纤维素、乙酸—丙酸纤维素、乙酸—丁酸纤维素、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚氨酯、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚苯乙烯、苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯/丙烯腈共聚物和聚乙烯缩丁醛。透明的共聚物和透明聚合物的共混物也适合用作基质材料。在PE0294056或EP 0453149中公开的这类聚合物也是适用的。

聚合物基质材料优选是光学上透明的聚合有机材料,如聚氨酯或二乙二醇双(碳酸烯丙酯)的聚合物(以商标名CR-39销售)或者SPECTRALITE,一种由Sola Optical USA出售的材料。

通常,按聚合物基质材料的重量计,加到聚合物基质材料中的光致变色螺噁嗪化合物的用量为0.001—0.5%(重)。

在一些应用场合中,将本发明的螺噁嗪化合物与其他的光致变色材料结合产生协同的颜色效果可能是希望的或有利的。例如,其他已知的螺噁嗪材料可能有530—680纳米范围的颜色,这就

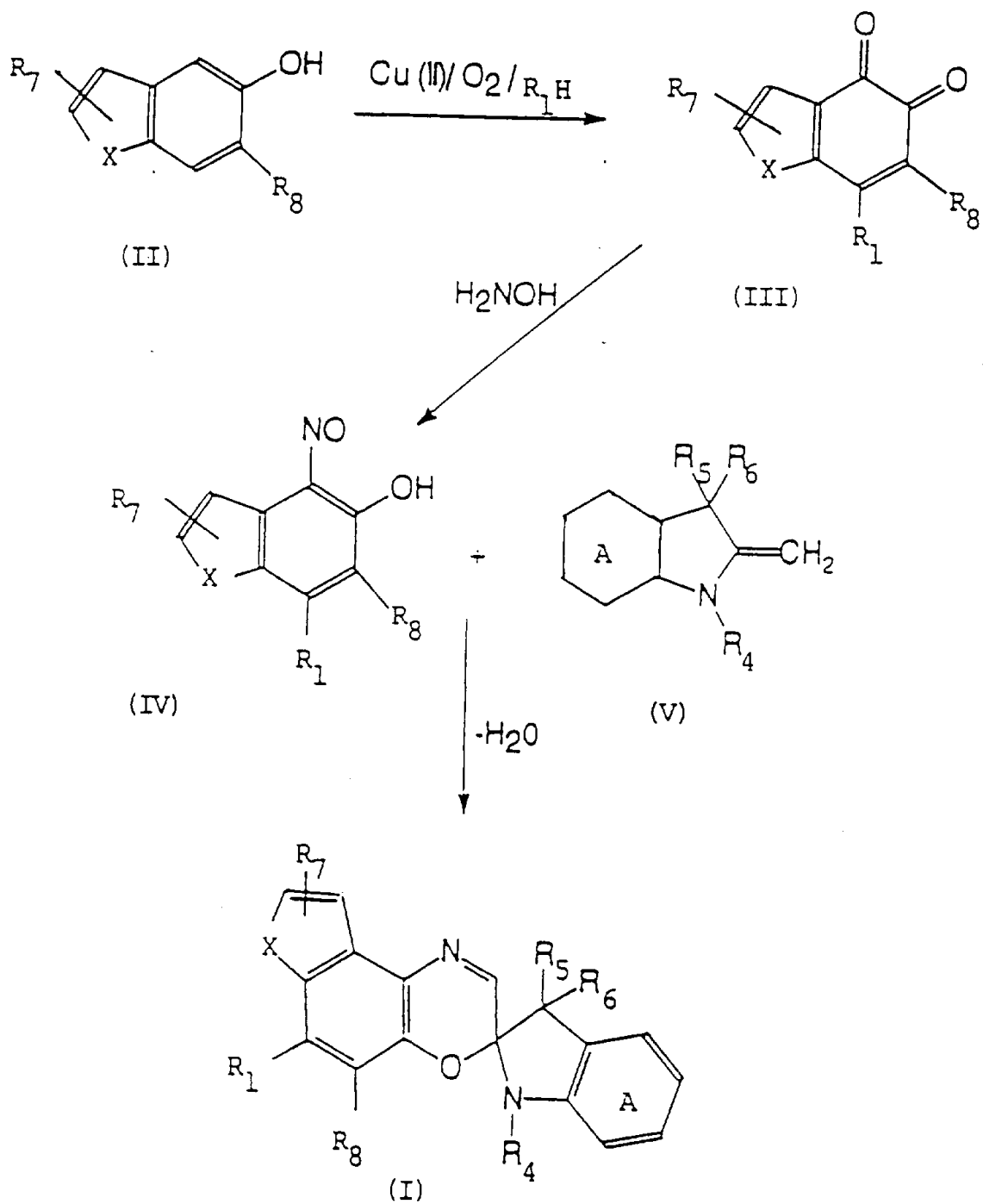
意味着在变暗条件下,螺恶嗪给予基质材料红—红紫色或红紫色或兰色或兰—绿色或绿色。因此,本发明的螺恶嗪化合物是对已知的螺恶嗪材料的补充,如在我们申请的 EP0245020 或我们申请的英国专利申请 92/25346、92/253347 和 92/25348 中公开的那些螺恶嗪材料,或者是对 US4637698、3537698、3562172、2578602、4816584、4215010 和 4342668 中公开的螺(二氢吲哚)萘并恶嗪、螺(二氢吲哚)吡啶并苯并恶嗪和螺(二氢吲哚)苯并恶嗪的补充,并且可与这些其他的光致变色材料组合。本发明的化合物也可与另外一些光致变色材料组合,如在我们申请人的英国专利申请 9306587 或 US5066818 中公开的萘并吡喃化合物。

通常,按聚合物基质材料的重量计,当组合使用时,另加的光致变色材料的用量为 0.001—0.5%(重)。

加有本发明的螺恶嗪化合物的光致变色塑料制品适合应用的例子是在平透镜的制造中(例如制造太阳镜)以及在眼科透镜制造中,以及用于车辆(如小汽车)和飞机的光致变色的透明软片。

本发明的螺恶嗪材料可用基于以下反应图示的一般制备方法来制备:

图示 A



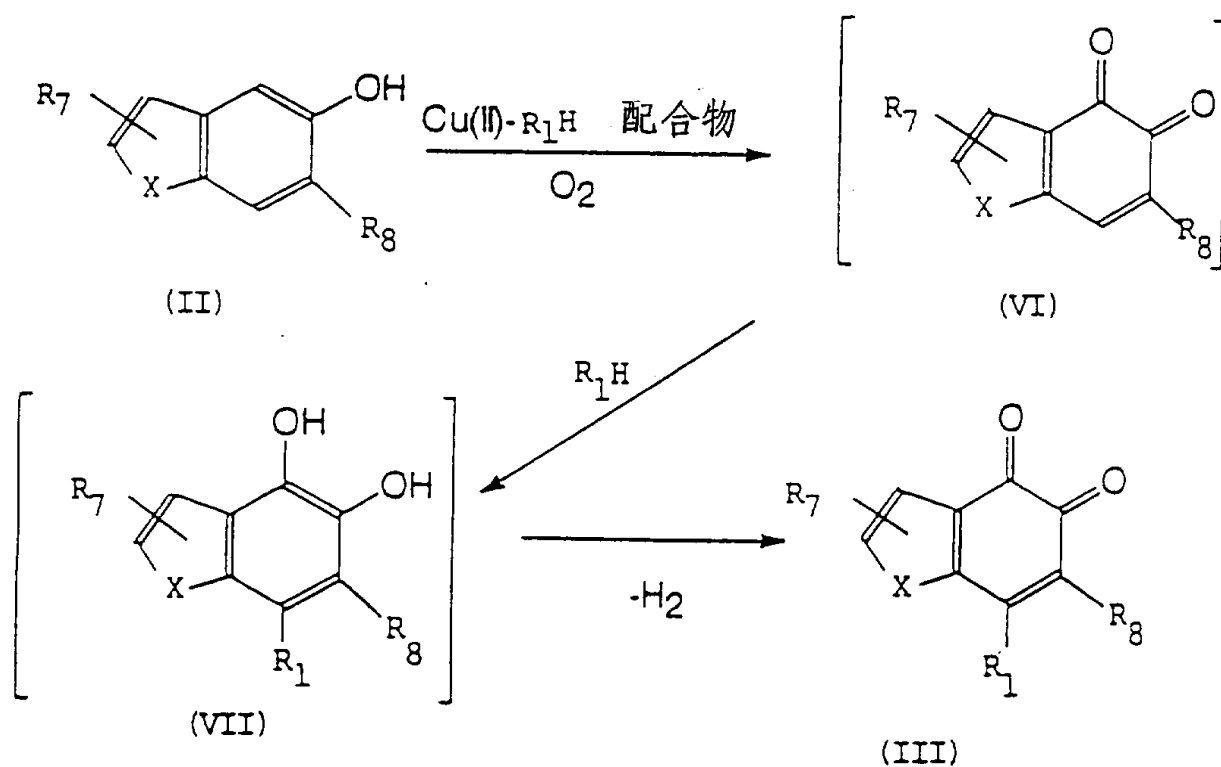


在反应图示 A 中,适当取代的 4-氨基-1-亚硝基-2-羟基化合物(IV)与适当取代的 2-烷叉吲哚化合物(V)(下文也称为费歇尔碱类似物)缩合,得到本发明的螺(二氢吲哚)恶嗪化合物(I)。该缩合反应类似于亚硝基萘酚和 2-烷叉吲哚之间的缩合反应,后一反应例如在“*Photochromism: Molecules and Systems*”, edited by H. Durr and H. Bouas-Laurent, *Studies in Organic Chemistry* 40, Elsevier, 1990(见第 10 章)中详细描述,也在各种专利中如 EP0245020 和 US4986934 中详细描述。

在反应图示 A 中的式(III)原料被认为是新的。这些原料的合成基于 W. Brackman 和 E. Havinga, *Recueil*, 1955, 74, 937, 1021, 1071 和 1101 的工作。他们的工作详述了由很容易得到的 2-萘酚合成 4-氨基-1,2-萘醌。最初的反应是萘酚用气态氧和催化量的铜(II)盐-胺配合物氧化(该配合物通过将铜(II)盐简单加到胺溶液中就地制得)。就地生成的萘醌立刻与胺反应,生成氨基萘二酚,它本身又立刻氧化生成氨基萘醌产品,有很好的产率。

同样,用相同的反应次序制得式(III)的化合物,如反应图示 B 所示。

图示 B



通过式(III)化合物与盐酸羟胺一起加热回流,得到式(IV)的化合物。

式(V)的原料,也就是费歇尔碱类似物可用不同的方法制得,取决于其结构的复杂性。较简单的费歇尔碱类似物的合成是大家熟悉的,并在文献中有报导,例如参见 *B. Robinson, The Fischer Indols Synthesis, Wiley-Interscience, 1982*。在我们申请的英国专利申请书 9225347 或在 *Comprehensive Heterocyclic Chemistry,*

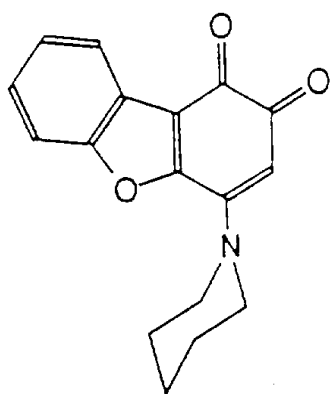
edited by A. R. Katritzky and C. W. Rees, *Rergamon* 1984, Vol3, Chapter, 3. 09, P. 497 et. seq. 和在 G. E. Ficken and J. D. Kendall 在 *J. Chem. Soc.*, 1959, 3203 and *J. Chem. Soc.*, 1961, 584 的文章中更详细地描述了更复杂结构的费歇尔碱类似物, 如有 N-支链烷基取代基(如 N-新戊基)的或有杂环的环 A 的制备。

以下的实施例说明本发明。各种产物的结构用核磁共振谱和红外光谱测定。

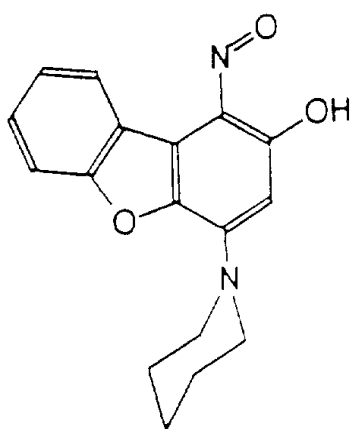
### 实施例 1

1, 3, 3-三甲基-6'-哌啶子基螺[2H-吲哚 2, 3'-[3H]-[2H-1, 4]苯并恶嗪并[6, 5-b]苯并呋喃]]。

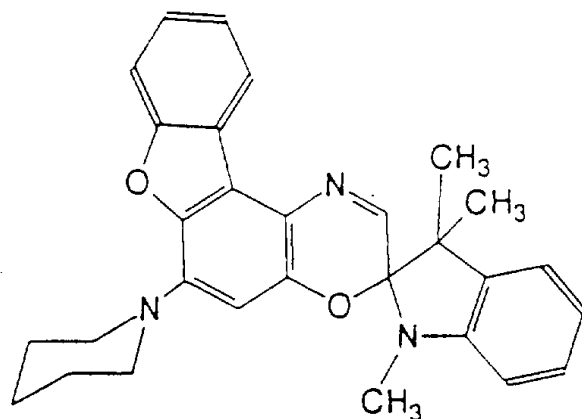
在室温下氧气快速通过剧烈搅拌的 2-羟基二苯并呋喃(73. 8 克, 0. 40 摩尔)、乙酸酮(II)(4. 60 克, 0. 025 摩尔)和哌啶(79. 9 克, 0. 94 摩尔)在甲醇(600 毫升)中的溶液鼓泡 3 小时。过滤生成的深色反应混合物, 并在空气中干燥收集的固体, 得到 4-哌啶子基二苯并呋喃-1, 2-二酮深兰色固体(66. 3 克, 59%), 熔点 151-156°C



在室温下将 4-哌啶子基二苯并呋喃-1,2-二酮(18.4 克, 0.062 摩尔)一次加到剧烈搅拌的盐酸羟胺(22.9 克, 0.33 摩尔)和哌啶(28 克, 0.33 摩尔)在甲醇(230 毫升)中的溶液中。1.75 小时后,过滤混合物,并用水洗涤生成的固体,然后干燥,得到 2-羟基-1-亚硝基-4-哌啶子基二苯并呋喃红褐色固体(3.48 克, 19%),熔点 181-185°C(207°C 分钟。)



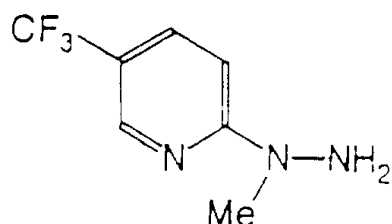
将 1,3,3-三甲基-2-亚甲基二氢吲哚(0.435 克, 0.0025 摩尔)和 2-羟基-1-亚硝基-4-哌啶子基二苯并呋喃(0.675 克, 0.0025 摩尔)在甲醇(25.0 毫升)中的混合物在氮气下加热,并在搅拌下回流 41 小时。将溶液蒸干,并在  $\text{SiO}_2$  上色谱分离(洗脱剂:二氯甲烷),得到 1,3,3-三甲基-6'-哌啶子基螺[2H-吲哚 2,3'-[3H]-[2H-[1,4]苯并恶嗪并[6,5-b]苯并呋喃]]浅黄色油状物(0.35 克, 32%),与乙醚一起研磨得到浅黄色固体,熔点 213.5-216°C;  $\lambda_{\text{最大}}$  吸收峰 570 纳米(聚氨酯)。



## 实施例 2

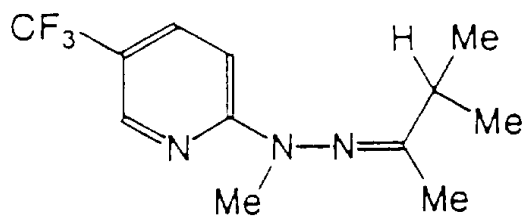
5-三氟甲基-1,3,3-三甲基-6'-哌啶子基螺[2H-吡咯并[2,3-b]吡啶-2,3'-[3H]-[2H-[1,4]苯并咪唑并[6,5-b]苯并咪唑]]

(a) 在室温、氮气下用几份甲基胍(33.9克, 0.74摩尔)处理 2-氯-5-三氟甲基吡啶(44.3克, 0.24摩尔)。将混合物在 90°C 下加热 6 小时。用 3M NaOH 水溶液处理生成的固体, 然后用乙酸乙酯萃取。干燥并蒸发有机萃取液, 留下油状物/固体。蒸馏粗产物除去过量的胍, 得到 1-[5-三氟甲基吡啶-2-基]-1-甲基胍白色固体(44.0克, 94%), 熔点 52-55°C。

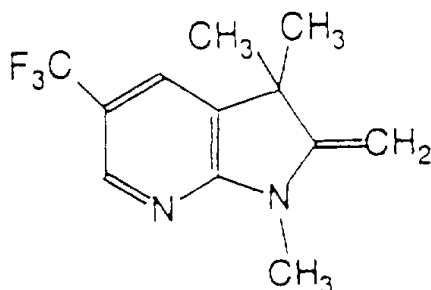


(b) 将 1-[5-三氟甲基吡啶-2-基]-1-甲基胍(5.9克, 0.031摩尔)、3-甲基-2-丁酮(5.6克, 0.065摩尔)和对甲苯磺酸(0.1克)在二甲苯(30毫升)中的溶液加热回流 7 小时, 不断除去水(共沸物)。将溶液浓缩得到油状物, 用蒸馏(70°C/72毫巴)纯化,

得到 3-甲基-2-丁酮 1-[5-三氟甲基吡啶-2-基]-1-甲基脞黄色油状物(5.8 克,72%)。

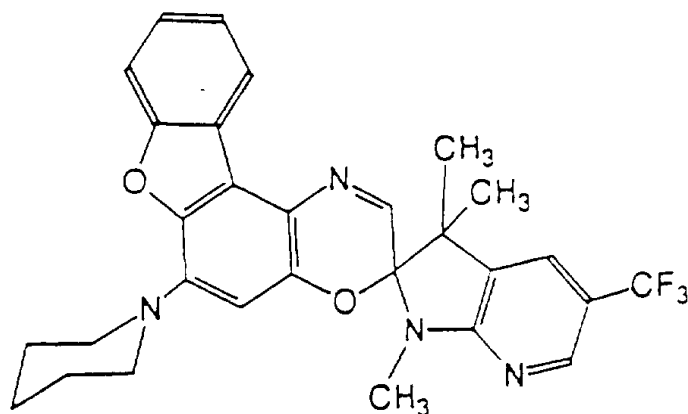


(c) 3-甲基-2-丁酮 1-[5-三氟甲基吡啶-2-基]-1-甲基脞(49.5 克,0.19 摩尔)用 3 小时加热到 250℃,得到深色油状物。在氧化硅上用快速色谱法纯化(洗脱剂:石油醚 60/80),得到 5-三氟甲基-1,3,3-三甲基-2-亚甲基吡咯并[2,3-*b*]吡啶橙色油状物(11.0 克,24%)。



(d) 将 5-氟甲基-1,3,3-三甲基-2-亚甲基吡咯并[2,3-*b*]吡啶(17.80 克,0.074 摩尔)和 2-羟基-1-亚硝基-4-哌啶子基苯并咪唑(24.1 克,0.081 摩尔)于二甲苯(50 毫升)中的混合物搅拌,并在氮气下加热回流 24 小时。将溶液蒸干,生成的胶状物在氧化硅上色谱分离(冲洗液:5%乙醚的己烷溶液),得到 5-三氟甲基-1,3,3-三甲基-6'-哌啶子基螺[2*H*-吡咯并[2,3-

b)吡啶-2,3'-[3H]-[2H]-[1,4]苯并噁嗪并[6,5-b]苯并呋喃]]红色胶状物,用己烷研磨后得到浅黄色固体(2.35克,6.1%),熔点 254—256℃,λ<sub>最大</sub>吸收峰 506 纳米(聚氨酯)。

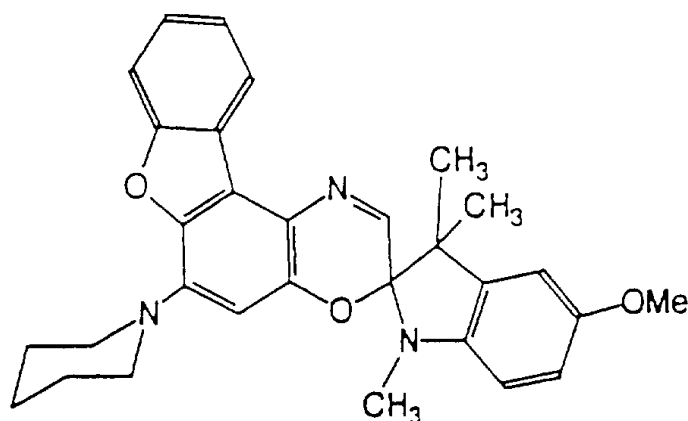


### 实施例 3—5

用类似实施例 1 的制备步骤,还可制备本发明以下的螺(二氢吡啶)噁嗪:

### 实施例 3

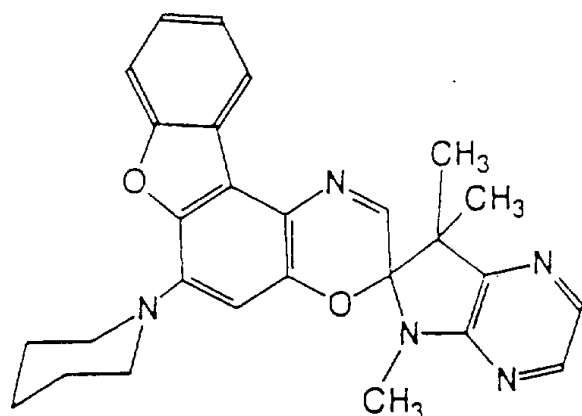
5-甲氧基-1,3,3-三甲基-6'-哌啶子基螺[2H-吡啶 2,3'-[3H]-[2H]-[1,4]苯并噁嗪并[6,5-b]苯并呋喃]]



用光谱法(核磁共振和红外)说明该化合物的结构。其熔点为 194—200℃,  $\lambda_{\text{最大}}$  吸收峰为 598 纳米(聚氨酯)。

#### 实施例 4

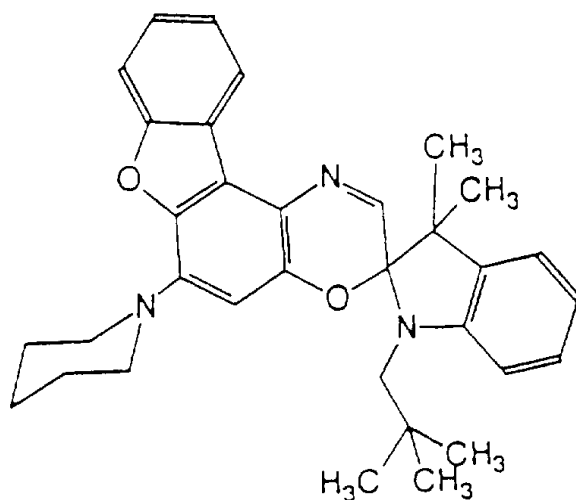
1,3,3-三甲基-6'-哌啶子基螺[2H-吡咯并[2,3-b]吡嗪-6, 3'-[3H]-[2H-[1,4]苯并恶嗪并[6,5-b]苯并呋喃]]



用光谱法(核磁共振和红外)说明该化合物的结构。其熔点为 151—161℃,  $\lambda_{\text{最大}}$  吸收峰为 510 纳米(聚氨酯)。

#### 实施例 5

3,3-二甲基-1-新戊基-6'-哌啶子基螺[2H-吡啶 2,3'-[3H]-[2H-[1,4]苯并恶嗪并[6,5-b]苯并呋喃]]



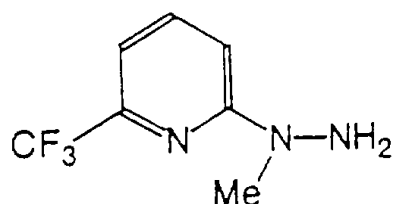


用光谱法(核磁共振和红外)说明该化合物的结构。其熔点为 167—173°C,  $\lambda_{\text{最大}}$  吸收峰为 588 纳米(聚氨酯)。

### 实施例 6

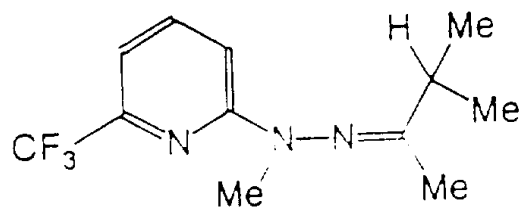
6-三氟甲基-1,3,3-三甲基-6'-哌啶子基螺[2H-吡咯并[2,3-b]吡啶-2,3'-[3H]-[2H-[1,4]苯并恶嗪[6,5-b]苯并咪喃]]。

(a) 用几份甲基胍(7.9克, 0.17 摩尔)处理 2-氯-6-三氟甲基吡啶(29.28克, 0.16 摩尔), 并在室温、氮气下搅拌 24 小时。用 5MNaOH 水溶液处理混合物使它碱化(PH 值为 11), 用乙酸乙酯萃取。干燥有机萃取液, 并蒸发留下油状物(30.12 克), 并在氧化硅上进行快速色谱分离(洗脱剂: 33% 乙醚的己烷溶液), 得到 1-[6-三氟甲基吡啶-2-基]-1-甲基胍黄色油状物(12.12 克, 38%)。

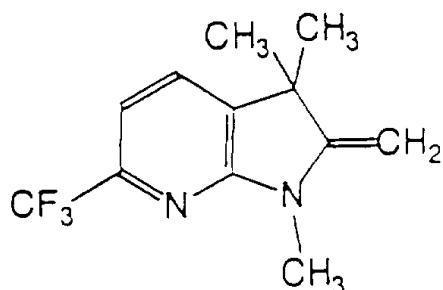


(b) 将 1-[6-三氟甲基吡啶-2-基]-1-甲基胍(12.12 克, 0.069 摩尔)、3-甲基-2-丁酮(5.96 克, 0.069 摩尔)和对甲苯磺酸(0.13 克)于甲苯(70 毫升)中的溶液加热回流 24 小时, 不断除去水(共沸物)。将溶液浓缩得到油状物, 在氧化硅上进行快速色谱纯化(洗脱剂: 20% 乙醚的己烷溶液), 生成 3-甲基-2-丁酮 1

—[6—三氟甲基吡啶—2—基]—1—甲基脞橙色油状物(11.6克, 71%)。

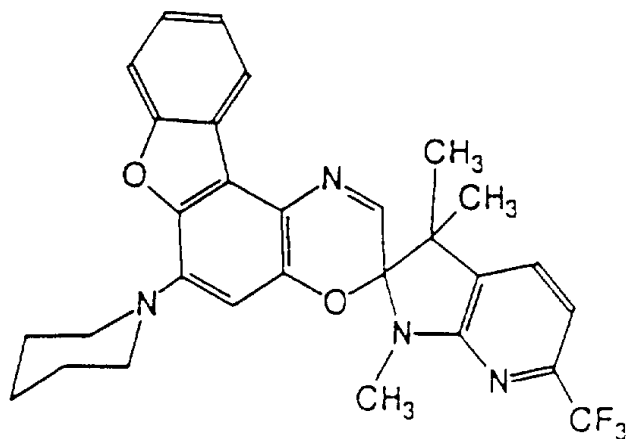


(c) 将 3—甲基—2—丁酮 1—[6—三氟甲基吡啶—2—基]—1—甲基脞(11.45克, 0.044 摩尔)加热到 250℃ 并保持 15 小时, 得到深色油状/胶状物。在氧化硅上进行快速色谱分离(洗脱剂: 20% 乙醚的石油醚溶液 60/80), 得到 6—三氟甲基—1,3,3—三甲基—2—亚甲基吡咯并[2,3-*b*]吡啶深橙色油(6.2克, 58%)



(d) 在氮气下将 6—三氟甲基—1,3,3—三甲基—2—亚甲基吡咯并[2,3-*b*]吡啶(1.45克, 0.006 摩尔)和 2—羟基—1—亚硝基—4—哌啶子基苯并咪唑(2.0克, 0.0066 摩尔)于二甲苯(60 毫升)中的混合物搅拌并加热回流 24 小时。将溶液蒸干, 并在氧化硅上色谱分离生成的胶状物(洗脱剂: 20% 乙醚的己烷溶液), 得到 6—三氟甲基—1,3,3—三甲基—6'—哌啶子基螺[2*H*—吡咯并[2,

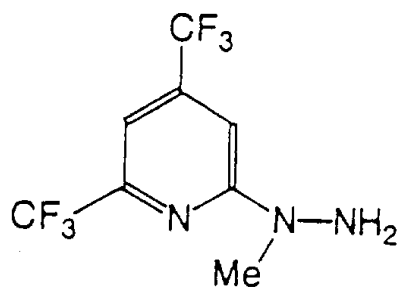
3-*b*]吡啶-2,3'-[3*H*]-[2*H*-[1,4] 苯并噁嗪并[6,5-*b*]苯并呋喃]]橙色固体(0.13克,4%),熔点 221-225°C,  $\lambda_{\text{最大}}$  吸收峰为 506 纳米(聚氨酯)。



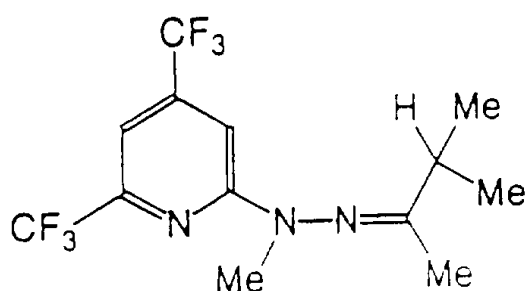
### 实施例 7

4,6-双(三氟甲基)-1,3,3-三甲基-6'-哌啶子基螺[2*H*-吡咯并[2,3-*b*]吡啶-2,3'-[3*H*]-[2*H*-[1,4] 苯并噁嗪[6,5-*b*]苯并呋喃]]

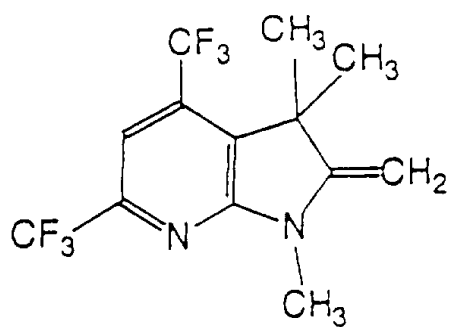
(a) 在室温、氮气下,用几份甲基胍(4.2克,0.090 摩尔)处理 2-氯-4,6-双(三氟甲基)吡啶(19.4克,0.078 摩尔),并搅拌 24 小时。用 5*M* NaOH 水溶液处理油状物/固体混合物使它碱化(*PH* 值 11),并用乙酸乙酯萃取。干燥有机萃取物并蒸发,得到 1-[4,6-双(三氟甲基)吡啶-2-基]-1-甲基胍油状物(18.4克,91%)。



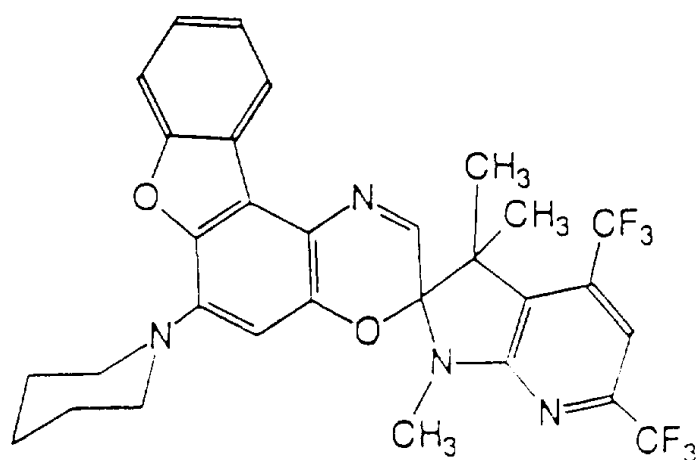
(b)使 1-[4,6-双[三氟甲基]吡啶-2-基]-1-甲基胍(40.04 克, 0.15 摩尔)、3-甲基-2-丁酮(14.2 克, 0.165 摩尔)和对甲苯磺酸(0.32 克)于甲苯(90 毫升)中的溶液加热回流 24 小时。浓缩溶液, 得到深色油状物, 并在氧化硅上快速色谱纯化(洗脱剂: 石油醚 60/80), 得到 3-甲基-2-丁酮 1-[4,6-双[三氟甲基]吡啶-2-基]-1-甲基胍红色油状物(10.9 克, 22%)。



(c)将 3-甲基-2-丁酮 1-[4,6-双[三氟甲基]吡啶-2-基]-1-甲基胍(109 克, 0.033 摩尔)加热到 245°C 并保持 15 小时, 得到深色油状物。在氧化硅上快速色谱分离(洗脱剂: 4% 乙醚的石油醚 60/80 溶液), 得到 4,6-双[三氟甲基]-1,3,3-三甲基-2-亚甲基吡咯并[2,3-b]吡啶低熔点褐色固体(3.3 克, 32%)。



(d) 4,6-双[三氟甲基]-1,3,3-三甲基-2-亚甲基吡咯并[2,3-b]吡啶(1.83克,0.0059摩尔)和2-羟基-1-亚硝基-4-哌啶子基苯并呋喃(2.60克,0.01摩尔)于二甲苯(50毫升)中的混合物在氮气下搅拌并加热回流24小时。将另一部分2-羟基-1-亚硝基-4-哌啶子基苯并呋喃(1.2克,0.0059摩尔)加入,并再反应24小时。将生成的深色溶液蒸干,使生成的胶状物在氧化硅上进行色谱分离(洗脱剂:2%乙醚的石油醚60/80溶液),得到4,6-双[三氟甲基]-1,3,3-三甲基-6'-哌啶子基螺[2H-吡咯并[2,3-b]吡啶-2,3'-[3H]-[2H-[1,4]苯并恶嗪并[6,5-b]苯并呋喃]]橙色固体(0.08克,3%),熔点195-205℃,λ<sub>最大</sub>吸收峰为498纳米(聚氨酯)。

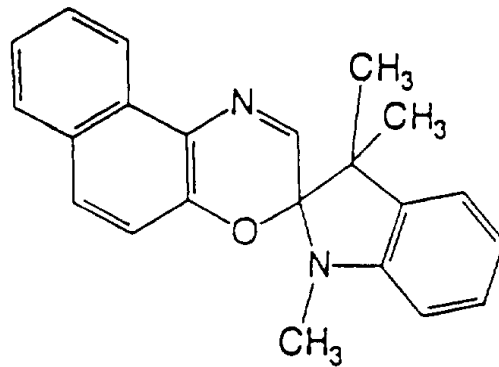


### 对比例 1

1,3,3-三甲基螺[2H-吡咯-2,3'-3H-茶[2,1-b][1,4]恶嗪]

将1,3,3-三甲基-2-亚甲基二氢吲哚(3.62克,0.021摩

尔)和 1-亚硝基-萘酚(3.46 克, 0.02 摩尔)于乙醇(80.0 毫升)中的混合物加热回流 2 小时。蒸发溶液, 并将残留物在氧化硅上进行快速色谱分离(洗脱剂: 二氯甲烷), 得到 1,3,3-三甲基螺[2H-吲哚-2,3'-3H-萘[2,1-b][1,4]恶嗪]浅黄色固体(3.96 克, 60%), 熔点 127-130°C。



本发明的螺二氢吲哚恶嗪的光致变色性能按传统的方法进行测试, 使用用直接流延法制备的加有 0.25% (重) 光致变色螺恶嗪的 EP0294056 中描述的聚氨酯基质材料 1 毫米板。

在 21°C 下, 在 Air Mass 2 的标准的模拟太阳条件下照射制得的板(见 Parry Moon, *J. Franklin Inst.* 230(1940), P583-617)。当样品达到稳态时, 取样品在变暗条件下的测量值; 认为在变暗条件下 10 分钟达到稳态。

得到的结果列入表 1。用本发明的螺(二氢吲哚)恶嗪化合物得相当高的 IOD 值(0.34-1.08)说明, 用本发明的光致变色材料得到浓的颜色。这些结果与用对比样品得到的低 IOD 值(0.27)相

反。更适当的比较是在实施例 1 ( $IOD$  为 0.61) 和对比例 ( $IOD$  为 0.27) 之间的比较。

通常，还发现本发明的光致变色化合物有良好的耐疲劳性，也就是说，一般来说本发明的化合物在相当长的时期内在变暗状态下能保持良好的光致变色性能和强的深色，而不产生任何显著程度的下降。

表 1  
对比试验 (在聚氨酯中含 0.25% (重))

实施例	变色透射 IVT	变暗透射 IVT	诱发光变暗 IVT	$\lambda_{\text{最大}}$ ... 纳米
1	88.8	21.8	0.61	570
2	86.8	33.0	0.42	506
3	87.4	40.0	0.34	598
4	83.6	17.1	0.69	510
5	89.9	7.4	1.08	588
6	89.2	23.9	0.57	506
对比例				
1	88.7	47.9	0.27	605