



**República Federativa do Brasil**  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 0014575-0 B1**

**(22) Data do Depósito:** 15/09/2000

**(45) Data de Concessão:** 10/02/2016  
**(RPI 2353)**



---

**(54) Título:** COMPOSTO DE NAFTOPIRANO E ARTIGO FOTOCRÔMICO

**(51) Int.Cl.:** C07D 311/96; C07D 311/94; G02B 5/23

**(30) Prioridade Unionista:** 17/09/1999 US 60/154.428, 10/11/1999 US 60/164.653, 06/09/2000 US 09/656.510

**(73) Titular(es):** TRANSITIONS OPTICAL, INC

**(72) Inventor(es):** OLGA G. PETROVSKAIA, CLARA M. NELSON, ANIL KUMAR, DAVID B. KNOWLES, BARRY VAN GEMERT, ANU CHOPRA

"COMPOSTO DE NAFTOPIRANO E ARTIGO FOTOCRÔMICO"

Referência Cruzada a Pedidos Relacionados

O presente pedido de patente reivindica os benefícios do pedido de patente provisória norte-americana número  
5 de série No. 60/154,428, depositada em 17 de setembro de 1999 e do pedido de patente provisória norte-americana número de série No. 60/164,653, depositada em 10 de novembro de 1999.

Descrição da Invenção

A presente invenção está relacionada a um certo e  
10 novo composto de naftopiranos. Mais particularmente, a presente invenção está relacionada a um novo composto de naftopiranos fotocrômico contendo indeno e a composições e artigos contendo o referido novo composto de naftopiranos. Quando expostos à radiação de luz contendo raios ultravioleta, tais como a radiação  
15 ultravioleta da luz solar ou a luz de uma lâmpada de mercúrio, vários compostos fotocrômicos exibem uma mudança reversível de cor. Quando a radiação ultravioleta é interrompida, referido composto fotocrômico retorna a sua cor original ou seu estado de descoloração.

20 Várias classes de compostos fotocrômicos têm sido sintetizados e sugeridos para utilização em aplicações nas quais uma mudança ou escurecimento de cor reversível induzida por luz solar é desejada. A patente norte-americana No. 3.567.605 (Becker) descreve uma série de derivados de pirano, incluindo  
25 certos benzopiranos e naftopiranos. Estes compostos são descritos como derivados de cromeno e são relatados a passarem por uma mudança de cor, por exemplo, a partir de sem coloração alguma até um amarelo-alaranjado, uma vez que é irradiado por luz ultravioleta sob temperaturas abaixo de aproximadamente -30°C. A  
30 irradiação desses compostos com luz visível ou uma vez que a

temperatura seja aumentada para acima de aproximadamente 0°C é relatado que ocorre a reversão da coloração ao estado de não coloração.

A patente norte-americana No. 5.066.818 descreve  
5 vários 3,3-diaril-3H-nafto[2,1-b]piranos como tendo propriedades  
fotocrômicas desejáveis, por exemplo, alta coloração e  
descoloração aceitáveis, para aplicações oftálmicas e outras  
aplicações. Também são revelados a título de exemplo comparativo  
na referida patente os isoméricos 2,2-diaril-2H-nafto[1,2-  
10 b]piranos, que são relatados como aqueles que requerem períodos  
longos e inaceitáveis de tempo para se descolorirem após  
ativação.

A patente norte-americana No. 3.627.690 descreve  
composições fotocrômicas 2,2-di-substituído-2H-nafto[1,2-b]pirano  
15 contendo quantidades menores de tanto uma base quanto um ácido de  
baixo-a-moderado poder. A adição de tanto um ácido quanto uma  
base à composição de naftopirano é relatada como algo que aumenta  
a taxa de descoloração dos naftopiranos coloridos, e portanto  
tornando-os de maior utilidade em aplicações protetoras de visão  
20 tais como em óculos escuros. É relatado adicionalmente que a taxa  
de descoloração de 2H-nafto-[1,2-b]piranos sem os aqui  
mencionados aditivos varia a partir de várias horas a vários dias  
para completar a reversão completa.

Enquanto a forma ativada de uma molécula fotocrômica  
25 orgânica típica absorve na região visível sobre uma relativamente  
estreita variação (Van Gemert e Kish, PPG Technology Journal,  
Vol. 5, pg. 53-61, 1999), naftopiranos de absorção mais ampla  
(por exemplo aqueles tendo duas bandas de absorção), não são  
conhecidos. A patente norte-americana No. 5.645.767 revela [2,1-  
30 f]nafto[1,2-b]piranos fotocrômicos indeno tendo uma cor ativada

azul/acinzentada. Uma cor azul/acinzentada será percebida quando ocorrer uma maior absorção de luz visível na variação de a partir de 580-620 nm acoplada com uma menor absorção na variação de a partir de 420-500 nm.

5 O pedido de patente internacional publicado sob o número WO 99/15518 revela piranos fotocromicos contendo indeno[2,1-f]nafto[1,2-b] tendo uma cor ativada verde. Uma cor verde será percebida quando ocorrer uma maior absorção de luz visível na variação de a partir de 580-620 nm acoplada com uma  
10 maior absorção de aproximadamente uma intensidade igual na variação de a partir de 400-480 nm.

Enquanto é óbvio que a partir da descrição anterior que é possível obter várias cores ativadas, não é revelado na patente ou aplicação acima mencionada como selecionar substitutos  
15 para ambos os piranos e as porções nafto contendo indeno do indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano com o objetivo de controlar o comprimento de onda e/ou a intensidade das bandas de absorção dentro do espectro visível ativado.

A presente invenção revela que tipos de substituídos  
20 e onde eles podem ser colocados com o objetivo de controlar o comprimento de onda e/ou a intensidade das bandas de absorção de indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]piranos tendo 2 bandas de espectro intenso no espectro visível.

Esses novos naftopiranos são substituídos por grupos  
25 doadores de elétron fracos ou moderados na posição -3 do anel pirano e tem grupos doadores de elétron desde de moderados a fortes na posição -6 e -7 ou um grupo cíclico fundido na face h. Os compostos podem opcionalmente ter grupos doadores de elétron moderados a fortes na posição -8 e podem ter outros substitutos  
30 nas posições 5-, 8-, 9-, 10-, 11-, 12- ou 13- do composto. A

seleção e colocação desses substitutos sendo de tal maneira que os compostos fotocrômicos da presente invenção tem uma classificação de pelo menos 80 no Teste Relativo de  $\Delta OD$  na Saturação, descrito a partir daqui.

5 Geralmente, a forma (colorida) ativada desses compostos fotocrômicos tem uma densidade ótica da Banda "A" a qual é de maior intensidade que a densidade ótica da Banda "B". A absorção da Banda "A" ocorre na região a partir de 420-500 nm enquanto a absorção da Banda "B" ocorre na região a partir de  
10 500-650 nm do espectro visível ativado. Esses compostos exibem uma mistura aparente de cores ativadas entre cinza, marrom ou verde. A utilização de certos compostos individuais da presente invenção substancialmente eliminam a necessidade para a combinação de dois ou mais compostos para obter cores neutras  
15 tais como cinza ou marrom. Adicionalmente, esses compostos têm demonstrado uma alta absorção molar (ou coeficiente molar de extinção) na variação de luz ultravioleta, uma taxa de descoloração aceitável sem a adição de ácidos ou bases, uma alta intensidade ativada e uma alta taxa de coloração.

#### 20 Descrição Detalhada da Invenção

Nos anos mais recentes, materiais plásticos fotocrômicos, particularmente materiais plásticos para aplicações óticas, tem sido alvo de atenção considerável. em particular, lentes fotocrômicas oftálmicas plásticas tem sido investigadas  
25 por causa de sua oferta de vantagens em relação a peso, vis - a - vis, lentes de vidro. Ainda mais, transparências fotocrômicas para veículos, tais como carros e aviões, tem sido alvo de interesse devido ao potencial de características de segurança que tais transparências oferecem.

30 De acordo com a presente invenção, foi agora

descoberto que certos novos indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]piranos tendo duas Bandas de absorção no estado (de coloração) ativado, uma taxa aceitável de descoloração, alta intensidade ativada, uma alta taxa de coloração e uma classificação de 80 ou mais alta no

5 Teste Relativo de  $\Delta OD$  na Saturação pode ser preparado.

O Teste Relativo de  $\Delta OD$  na Saturação é descrito no Exemplo 21. As classificações do teste estão definidas aqui como a classificação obtida quando a densidade ótica da Banda "A" é dividida pela densidade ótica da Banda "B" e multiplicada por

10 100. Acredita-se que compostos tendo uma classificação igual ou mais alta que 80 são de maior valor para a formação de cinzas neutros, verdes e marrons para artigos fotocrômicos oftálmicos comerciais como óculos e etc.

Os naftopiranos da presente invenção podem ter um

15 resultado no Teste Relativo de  $\Delta OD$  na Saturação de pelo menos 80, preferivelmente pelo menos 90, mais preferivelmente a partir de 90 a 150 e mais preferivelmente, a partir de 100 a 130. A classificação é esperada a ser menor que 500, preferivelmente menor que 400, mais preferivelmente menor que 300 e mais

20 preferivelmente menor que 200. A classificação dos naftopiranos podem variar entre qualquer combinação desses valores, inclusive dos valores acima mencionados, por exemplo, a partir de pelo menos 80 a menos de 500. Os naftopiranos da presente invenção podem ter uma classificação maior do que 500 se as duas bandas de

25 absorção são distinguíveis e uma densidade ótica é obtida para os cálculos.

A preparação de tais compostos é atingida pelo balanceamento dos efeitos dos substitutos potenciais conforme descrito a partir daqui. Por exemplo, a Banda "A" desses

compostos pode ser realçada em relação a Banda "B" empregando substitutos de doadores de elétron fortes na posição -7, doadores de elétron moderados na posição -6, e doadores de elétron fracos a moderados na posição -3 do anel pirano. Compostos tendo

5 relativamente intensidade equivalente para as Bandas "A" e "B" podem ser obtidos tendo doadores de elétron de relativamente igual intensidade nas posições 6- e 7- e doadores de elétron fracos a moderados na posição 3- do anel de pirano. doadores de elétron fortes num grupo aril na posição 3- do pirano

10 aperfeiçoarão a Banda "B" em relação a Banda "A". A intensidade ou força dos doadores de elétron na posição 3- do anel pirano não só afetará a intensidade relativa das duas Bandas do espectro, mas também as suas posições. Por exemplo, doadores de elétron fortes no grupo aril na posição 3- desviarão ambas as Bandas

15 batocromicamente (a Banda "B" mais do que a Banda "A").

A força relativa dos grupos doadores de elétron é frequentemente descrita por valores Hammett Sigma (especificamente valores  $\sigma_p$ ). Uma listagem de tabelas listando constantes de  $\sigma_p$  para uma variedade de substitutos pode ser

20 encontrada em "Exploring QSAR, Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants, C. Hansch, A. Leo, e D. Hoekman, Eds., Publicado pela The American Chemical Society, Washington, D.C., 1995, qual revelação é incorporada aqui por referência. Exemplos de doadores de elétron fortes, definidos aqui como tendo um valor

25 Hammett  $\sigma_p$  de entre -1.0 e -0.5, que pode ser utilizado na posições 6- e 7- na posição de um grupo de aril presente na posição 3- da porção do pirano do naftopirano inclui amino, monoalquilaamino, dialquilaamino, morfolino, e piperidino. Exemplos de doadores de elétron moderados, definidos aqui como

tendo um valor  $\sigma_p$  de entre -0.49 e -0.20 que pode ser utilizado nas posições 6- e 7- ou na posição de grupo aril presente na posição 3- da porção do pirano do naftopirano inclui etoxi, metaoxi, e p-aminofenil. Exemplos de doadores de elétron fracos, 5 definidos aqui como tendo um valor Hammett  $\sigma_p$  de entre -0.01 e -0.19 que pode ser utilizado na posição 3- da porção do pirano do naftopirano inclui metil, etil, fenil, naftil, e tolil.

Os compostos podem ser descritos como naftopiranos de estrutura indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano que são 10 caracterizados por possuir grupos doadores de elétron moderados a forte R5 e R6 nas posições 7 e 6, respectivamente, ou um grupo cíclico fundido na face h, doadores de elétron moderados a fortes opcionalmente, na posição 8, doadores de elétron fracos a moderados substituídos na posição 3- e uma classificação de pelo 15 menos 80 no Teste Relativo de  $\Delta OD$  na Saturação. Esses compostos podem ter certos outros substitutos nos números 5, 8, 9, 10, 11, 12, ou 13 átomos de carbono da porção do composto contendo indeno.

Os compostos da presente invenção podem ser 20 representados pela seguinte fórmula gráfica I na qual as letras a até u na estrutura externa do anel representam as faces ou lados do anel do naftopirano contendo indeno, e os números na estrutura interna do anel representam as posições dos átomos no anel do naftopirano:



(i) hidrogênio, hidroxil, C1-C6 alquila, amino, mono- ou di-substituído amino, C3-C7 cicloalquila, alil, benzil, mono-substituído benzil, cloro, flúor, o grupo -C(O)W, no qual W é hidroxil, C1-C6 alquila, C1-C6 alcoxi, fenil, mono-substituído fenil, amino, mono(C1-C6)alquilaamino ou di(C1-C6)alquilaamino, por exemplo N,N-dimetil amino, N-metil-N-propyl amino, etc., morfolino, piperidino ou pirrolidil, referido amino substituto sendo selecionado a partir do grupo consistindo de C1-C6 alquila, fenil, benzil e naftil, e referido benzil e fenil substituídos sendo C1-C6 alquila ou C1-C6 alcoxi;

20 (iii) monosubstituído fenil tendo um substituído na posição para o qual é um grupo de ligação,  $-(CH_2)_t-$  ou  $-O-(CH_2)_t$ , no qual  $t$  é o inteiro 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, conectado a um grupo aril, por exemplo fenil ou naftil, o qual é um membro de um outro naftopirano fotocrômico, tal como nafto[2,1-b]pirano ou

nafto[1,2-b]pirano;

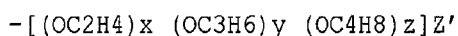
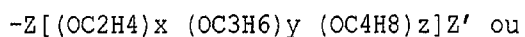
(iv) o grupo, -OR<sub>8</sub>, no qual R<sub>8</sub> é C1-C6 alquila, C1-C6 acil, fenil(C1-C3)alquila, mono(C1-C6)alquila substituído fenil(C1-C3)alquila, mono(C1-C6)alcoxi substituído fenil(C1-C3)alquila, C1-C6 alcoxi(C2-C4)alquila, C3-C7 cicloalquila, mono(C1-C4)alquila substituído C3-C7 cicloalquila, C1-C6 cloroalquila, C1-C6 fluoralquila, alil, benzoil, monosubstituído benzoil, naftoil ou monosubstituído naftoil, referido benzoil e naftoil grupo substituídos sendo C1-C6 alquila ou C1-C6 alcoxi, ou R<sub>8</sub> é o grupo, -CH(R<sub>9</sub>)Q, no qual R<sub>9</sub> é hidrogênio ou C1-C3 alquila e Q é -CN, -CF<sub>3</sub>, ou -COOR<sub>10</sub>, no qual R<sub>10</sub> é hidrogênio ou C1-C3 alquila, ou R<sub>8</sub> é o grupo, -C(O)V, no qual V é hidrogênio, C1-C6 alcoxi, fenoxi, mono- ou di-(C1-C6)alquila substituído fenoxi, mono- ou di-(C1-C6)alcoxi substituído fenoxi, o não substituído, mono- ou di-substituído aril grupos, fenil e naftil, amino, mono(C1-C6)alquilaamino, di(C1-C6)alquilaamino, fenilamino, mono- ou di-(C1-C6)alquila substituído fenilamino, ou mono- ou di-(C1-C6)alcoxi substituído fenilamino, referido grupos aril substituídos sendo C1-C6 alquila ou C1-C6 alcoxi;

(v) o grupo -CH(Q')<sub>2</sub> no qual Q' é -CN ou -COOR<sub>11</sub>, no qual R<sub>11</sub> é hidrogênio, C1-C6 alquila, fenil(C1-C3)alquila, mono(C1-C6)alquila substituído fenil(C1-C3)alquila, mono(C1-C6)alcoxi substituído fenil(C1-C3)alquila, ou the não substituído, mono- ou di-substituído aril grupos fenil ou naftil, referido grupos aril substituídos sendo C1-C6 alquila ou C1-C6 alcoxi;

(vi) o grupo -CH(R<sub>12</sub>)G, no qual R<sub>12</sub> é hidrogênio, C1-C6 alquila ou o não substituído, mono- ou di-substituído aril grupos fenil e naftil, e G é -COOR<sub>11</sub>, -C(O)R<sub>13</sub> ou -CH<sub>2</sub>OR<sub>14</sub>, no

qual R13 é hidrogênio, C1-C6 alquila, o não substituído, mono- ou di-substituído aril grupos fenil ou naftil, amino, mono(C1-C6)alquilaamino, di(C1-C6)alquilaamino, por exemplo, dimetil amino, metil propil amino, etc., fenilamino, mono- ou di-  
 5 (C1-C6)alquila substituído fenilamino, mono- ou di(C1-C6)alcoxi substituído fenilamino, difenilamino, mono- ou di(C1-C6)alquila substituído difenilamino, por exemplo, cada fenil tem um ou dois C1-C6 alquila substituídos, mono- ou di(C1-C6)alcoxi substituído difenilamino, por exemplo, cada fenil tem um ou dois C1-C6 alcoxi  
 10 substituídos, morfolino, ou piperidino, no qual R14 é hidrogênio, -C(O)R11, C1-C6 alquila, C1-C3 alcoxi(C1-C6)alquila, fenil(C1-C3)alquila, mono(C1-C6)alcoxi substituído fenil(C1-C3)alquila, ou o não substituído, mono- ou di-substituído aril grupos fenil ou naftil, cada um dos referidos grupos aril substituídos sendo  
 15 C1-C6 alquila ou C1-C6 alcoxi; e

(vii) o polialcoxilado grupo T representado pela fórmula:



20 na qual -Z é -C(O)- ou -CH2- e Z' é C1-C3 alcoxi ou um grupo polimerizável por exemplo, qualquer grupo funcional capaz de participar de uma reação de polimerização. Métodos de formação de polímeros nos quais os compostos polimerizáveis da presente invenção podem participar incluem polimerização radical, e tais  
 25 outros processos de polimerização conforme os descritos na Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, "Polimerization Processes", Vol. 21A, pp 305 to 428, cujo relatório descritivo é incorporada aqui por referência. O grupo polimerizável pode ser selecionado a partir do grupo consistindo de hidroxil,  
 30 (meta)acriloxi, e epoxi, por exemplo, oxiranilmetil. quando

existem 2 ou mais grupos polimerizáveis no naftopirano, eles podem ser o mesmo ou diferentes.

O grupo,  $-(OC_2H_4)_x-$ , representa poli(óxido de etileno);  $-(OC_3H_6)_y-$ , representa poli(óxido de propileno); e,  $-(OC_4H_8)_z-$ , representa poli(óxido de butileno). quando utilizado em combinação, o poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno) e poli(óxido de butileno) grupos de T podem estar numa ordem aleatória ou numa ordem em bloco dentro do T "moiety". As letras x, y e z são cada uma um número entre 0 e 50 e a soma de x, y e z é entre 2 e 50. A soma de x, y e z pode ser qualquer número que se insira dentro da faixa de 2 a 50, por exemplo, 2, 3, 4 ... 50. Esta soma também pode variar a partir de qualquer número menor a qualquer número maior dentro da faixa de 2 a 50, por exemplo, 6 a 50, 31 a 50. Os números para x, y, e z são valores médios e podem ser números parciais, por exemplo, 9.5.

Alternativamente, R1 e R2 podem juntos formarem um grupo oxo, um anel espiro-carbocíclico contendo 3 a 6 átomos de carbono ou um grupo espiro-heterocíclico contendo 1 ou 2 átomos de oxigênio e 3 a 6 átomos de carbono incluindo o átomo espirocarbono e ambos anéis podem ser benz-anelados com um ou dois grupos benzeno. O anel espiro-carbocíclico e grupo espiro-heterocíclico pode também ser substituído com um ou dois substituídos selecionados a partir de hidrogênio ou C1-C6 alquila. Exemplos de anel espiro-carbocíclico substituído inclui espirofluoreno, espirociclopropil, espirociclobutil, espirociclopentil, espirociclohexil, espiroindan-1-il, espiroindan-2-il, etc. Exemplos de grupo espiro-heterocíclico inclui espiroxanentão e compostos que podem ser representados pela expressão  $-(O-(C_2-C_5 \text{ alcanediil})-O-)$ , por exemplo, espiro-1,3-dioxolane-2, espiro-1,3-dioxane-2, etc. ou espirolactonas tais

como butirolactona, propiolactona etc. Nas definições de R1 e R2, como substituídos tem significados similares.

Preferivelmente, R1 e R2 são cada um selecionado a partir do grupo consistindo de hidrogênio, hidroxí, C1-C4  
 5 alquila, C3-C6 cicloalquila, cloro, flúor e o grupo, -OR8, no qual R8 é C1-C3 alquila, fenil(C1-C2)alquila, mono(C1-C3)alquila substituído fenil(C1-C3)alquila, mono(C1-C3)alcoxi substituído fenil(C1-C3)alquila, C1-C3 alcoxi(C2-C4)alquila, C1-C3 cloroalquila, C1-C3 fluoralquila, o grupo, -CH(R9)Q, no qual R9 é  
 10 hidrogênio ou C1-C2 alquila e Q é -CN ou COOR10, R10 sendo hidrogênio ou C1-C2 alquila, ou R8 é o grupo, -C(O)V, no qual V é hidrogênio, C1-C3 alcoxi, fenil, naftil, the mono-substituído aril grupos, fenil ou naftil, fenoxi, mono- ou di-(C1-C3)alquila substituído fenoxi, mono- ou di-(C1-C3)alcoxi substituído fenoxi,  
 15 mono(C1-C3)alquilaamino, fenilamino, mono- ou di-(C1-C3)alquila substituído fenilamino, ou mono- ou di-(C1-C3)alcoxi substituído fenilamino, cada um dos referidos grupos aril substituídos sendo C1-C3 alquila ou C1-C3 alcoxi, ou R1 e R2 são cada um o grupo T no qual x e y são cada um, um número entre 0 e 50, z é 0 e a soma  
 20 de x e y é entre 2 e 50, e mais preferivelmente, x é um número entre 2 e 50, e y e z são cada um 0. Mais preferivelmente, R1 e R2 são cada um hidrogênio, hidroxí, C1-C3 alquila ou o grupo, -OR8, no qual R8 é C1-C3 alquila.

Cada R3 na fórmula gráfica I pode ser grupo T, C1-C6  
 25 alquila, C1-C6 alcoxi, C3-C7 cicloalquila, fenil, benzil, di(C1-C6)alquilaamino, diciclohexilamino, difenilamino, piperidil, morfolinil, piridil, bromo, cloro, flúor, ou o grupo -C(O)W, e n é o inteiro 0, 1, ou 2, ou quando n é 2 e o grupo R3

são adjacentes, o grupo  $R_3$  pode junto formar carbocíclico fundido ou um anel heterocíclico fundido selecionado a partir do grupo consistindo de benzo, piridino, pirazino, pirimidino, furano, dihidrofurano e tiofeno, referido anel sendo fundido ao lado n, o  
 5 ou p do naftopirano contendo indeno. Preferivelmente,  $R_3$  é  $C_1-C_6$  alquila,  $C_1-C_6$  alcoxi, cloro ou flúor, e n é o inteiro 0, 1, ou 2. Mais preferivelmente,  $R_3$  é  $C_1-C_3$  alcoxi e n é o inteiro 0, 1 ou 2.

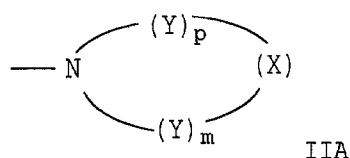
Na fórmula gráfica I, os substituídos  $R_5$ ,  $R_6$  e  
 10 opcionalmente  $R_4$  são grupos doadores de elétron moderados a fortes aqui definidos. quando  $R_4$  não é um grupo doador de elétron moderado a forte, ele pode ser selecionado a partir do mesmo grupo de substituídos como  $R_7$ , especificamente hidrogênio,  $C_1-C_6$  alquila, cloro, ou flúor. Preferivelmente,  $R_4$  e  $R_7$  são cada um  
 15 selecionado a partir de hidrogênio,  $C_1-C_3$  alquila, cloro ou flúor, e mais preferivelmente hidrogênio. Os grupos doadores de elétron moderados a fortes de  $R_5$  e  $R_6$  e opcionalmente  $R_4$ , podem ser selecionados a partir de:

(i) o grupo,  $-OR_8'$ , no qual  $R_8'$  é  
 20 fenil( $C_1-C_3$ )alquila,  $C_1-C_6$  alquila, mono( $C_1-C_6$ )alquila substituído fenil( $C_1-C_3$ )alquila, mono( $C_1-C_6$ )alcoxi substituído fenil( $C_1-C_3$ )alquila,  $C_1-C_6$  alcoxi( $C_2-C_4$ )alquila,  $C_3-C_7$  cicloalquila, mono( $C_1-C_4$ )alquila substituído  $C_3-C_7$  cicloalquila,  $C_1-C_6$  cloroalquila,  $C_1-C_6$  fluoralquila, alil, ou  $R_8'$  é o grupo,  
 25  $-CH(R_9)Q$ , no qual  $R_9$  é hidrogênio ou  $C_1-C_3$  alquila e Q é conforme definido anteriormente; e

(ii) um grupo selecionado a partir de:

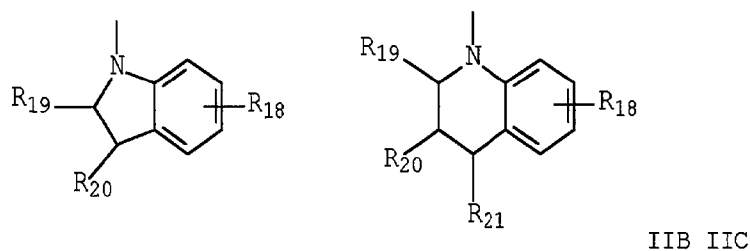
(1)  $-N(R_{15})R_{16}$ , no qual  $R_{15}$  e  $R_{16}$  são cada um selecionado a partir do grupo consistindo de hidrogênio,  $C_1-C_8$  alquila, fenil, naftil, os grupos heteroaromáticos furanoil, benzofurano-2-il, benzofurano-3-il, tienil, benzotien-2-il, benzotien-3-il, dibenzofuranoil, dibenzotienil, benzopiridil e fluorenil,  $C_1-C_8$  alquilaaril,  $C_3-C_{20}$  cicloalquila,  $C_4-C_{20}$  bicicloalquila,  $C_5-C_{20}$  tricicloalquila e  $C_1-C_{20}$  alcoxialquila, no qual o referido grupo aril é fenil ou naftil;

(2) um anel contendo nitrogênio representado pela seguinte fórmula gráfica:



no qual Y é selecionado a partir do grupo consistindo de  $-CH_2-$ ,  $-CH(R_{17})-$ ,  $-C(R_{17})(R_{17})-$ ,  $-CH(\text{aril})-$ ,  $-C(\text{aril})_2-$ , e  $-C(R_{17})(\text{aril})-$ , e X é selecionado a partir do grupo consistindo de  $-Y-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-S(O)-$ ,  $-S(O)_2-$ ,  $-NH-$ ,  $-NR_{17}-$  e  $-N-\text{aril}$ , no qual  $R_{17}$  é  $C_1-C_6$  alquila, referido aril substituído é fenil ou naftil, m é o inteiro 1, 2 ou 3, e p é o inteiro 0, 1, 2, ou 3, desde que quando p é 0, X é Y; e

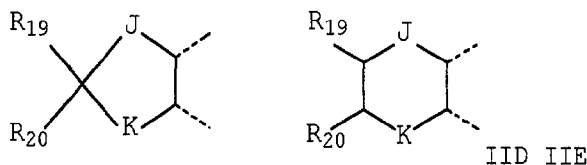
(3) um grupo representado pelas seguintes fórmulas gráficas:



nas quais  $R_{19}$ ,  $R_{20}$  e  $R_{21}$  são cada um hidrogênio,  $C_1-C_5$  alquila, fenil ou naftil, ou os grupos  $R_{19}$  e  $R_{20}$  podem se unir para formar

um anel de 5 a 8 átomos de carbono (incluindo os átomos de carbono do anel). Por exemplo, quando  $R_{19}$  e  $R_{20}$  se unem para formar um anel de 6 átomos de carbono no grupo representado pela fórmula gráfica IIB, o grupo não saturado resultante é carbazol-9-il e o grupo saturado é tetrahydrocarbazol-9-il.  $R_{18}$  é  $C_1$ - $C_6$  alquila,  $C_1$ - $C_6$  alcoxi, flúor ou cloro; ou

(iii)  $R_5$  e  $R_6$  juntos formam a seguinte fórmula gráfica;



na qual J e K são cada um oxigênio ou o grupo  $-NR_{15}-$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{19}$  e  $R_{20}$  sendo conforme descrito anteriormente. Preferivelmente,  $R_5$  e  $R_6$  e opcionalmente  $R_4$ , são cada um selecionado a partir do grupo consistindo de:

(i) o grupo,  $-OR_8'$ , no qual  $R_8'$  é  $-CH(R_9)Q$  e Q é  $-CN$ ; e

(ii) um grupo selecionado a partir de:

(1)  $-N(R_{15})R_{16}$ , no qual  $R_{15}$  e  $R_{16}$  are  $C_1$ - $C_4$  alquila;

(2) um anel contendo nitrogênio representado pela fórmula gráfica IIA no qual Y é  $-CH_2-$  ou  $-CH(R_{17})-$ , X é  $-O-$ ,  $-NH-$  ou  $-NR_{17}-$  e  $R_{17}$  é  $C_1$ - $C_3$  alquila; ou

(3) um grupo representado pela fórmula gráfica IIB ou IIC no qual  $R_{19}$ ,  $R_{20}$  e  $R_{21}$  são cada um hidrogênio ou  $C_1$ - $C_3$  alquila e  $R_{18}$  é  $C_1$ - $C_3$  alquila; ou

(iii)  $R_5$  e  $R_6$  juntos formam o grupo representado pela fórmula gráfica IID e IIE no qual J e K são oxigênio. Mais preferivelmente,  $R_4$ ,  $R_5$  e  $R_6$  são cada um  $C_1$ - $C_3$  alcoxi.

B e B' na fórmula gráfica I pode ser cada um selecionado a partir do grupo consistindo de:

- (i) mono-T-substituído fenil;
- (ii) o não substituído, mono-, di-, e tri-substituído aril grupos, fenil e naftil;
- (iii) 9-julolidinil e o não substituído, mono- e di-substituído aromático heterocíclico grupos piridil, furanóleo, benzofurano-2-il, benzofurano-3-il, tienil, benzotien-2-il, benzotien-3-il, dibenzofuranoil, dibenzotienil, carbazoil, benzopiridil, indolinil e fluorenil, cada um dos referidos aril e aromático heterocíclico substituídos nestas parte (ii) e (iii) sendo selecionado a partir do grupo consistindo de hidroxil, aril, por exemplo, fenil e naftil, mono(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxiaril, di(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxiaril, mono(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alquilaaril, di(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alquilaaril, cloroaril, flúoraril, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> cicloalquilaaril, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> cicloalquila, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> cicloalquilaoxi, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> cicloalquilaoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alquila, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> cicloalquilaoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxi, aril(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alquila, aril(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxi, ariloxi, ariloxi(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alquila, ariloxi(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxi, mono- e di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alquilaaril(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alquila, mono- e di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxiaril(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alquila, mono- e di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alquilaaril(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxi, mono- e di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxiaril(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxi, amino, mono(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alquilaamino, di(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alquilaamino, diarilamino, piperazino, N-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alquilaaril, piperazino, N-arilpiperazino, aziridino, indolino, piperidino, morfolino, tiomorfolino, tetrahydroquinolino, tetrahydroisoquinolino, pirrolidil, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> cloroalquila, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> fluoralquila, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcoxi, mono(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquila, acriloxi, metaacriloxi, bromo, cloro e flúor, cada aril

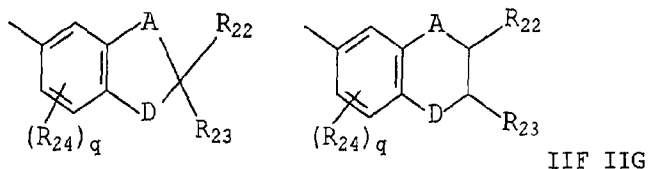
grupo descrito como referido aril ou heteroaromático substituído sendo fenil ou naftil;

(iv) o não substituído ou mono-substituído grupos pirazolil, imidazolil, piridil, pirazolinil, imidazolinil, 5 pirrolinil, fenotiazinil, fenoxazinil, fenazinil ou acridinil, cada um dos referidos substituídos nesta parte (iv) sendo selecionado a partir do grupo consistindo de  $C_1-C_6$  alquila,  $C_1-C_6$  alcoxi, fenil, flúor, cloro e bromo;

(v) monosubstituído fenil, tendo um substituído na 10 posição para o qual é um grupo de ligação,

$-(CH_2)_t-$  ou  $-O-(CH_2)_t-$ , no qual  $t$  é o inteiro 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, conectado a um grupo aril, por exemplo fenil ou naftil, o qual é um membro de um outro naftopirano fotocromico, tal como nafto[2,1-b]pirano ou nafto[1,2-b]pirano;

15 (vi) os grupos representados pelas seguintes fórmulas gráficas:

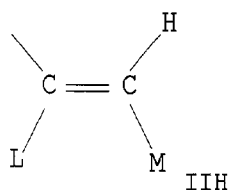


no qual A pode ser metileno ou oxigênio e D pode ser oxigênio ou 20 nitrogênio substituído, desde que quando D é nitrogênio substituído, A é metileno, referidos substituídos nitrogênio sendo selecionados a partir do grupo consistindo de hidrogênio,  $C_1-C_6$  alquila, e  $C_2-C_6$  acil; cada  $R_{24}$  é  $C_1-C_6$  alquila,  $C_1-C_6$  alcoxi, hidroxil, cloro ou flúor;  $R_{22}$  e  $R_{23}$  são cada um hidrogênio ou  $C_1-C_6$  alquila; e  $q$  é o inteiro 0, 1, ou 2;

25 (vii)  $C_1-C_6$  alquila,  $C_1-C_6$  cloroalquila,  $C_1-C_6$  fluoralquila,  $C_1-C_6$  alcoxi( $C_1-C_4$ )alquila,  $C_3-C_6$  cicloalquila,

mono(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxi(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)cicloalquila, mono(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alquila(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)  
cicloalquila, cloro(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)cicloalquila, flúor(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)cicloalquila  
e C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> bicicloalquila; e

(viii) o grupo representado pela seguinte fórmula  
5 gráfica:



no qual L na fórmula gráfica IIH pode ser hidrogênio ou C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>  
alquila e M na fórmula gráfica IIH pode ser seleccionado a partir  
do não substituído, mono-, e di-substituídos membros do grupo  
10 consistindo de naftil, fenil, furanoil, e tienil, cada um dos  
referidos grupo substituídos nesta parte (viii) sendo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>  
alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alcoxi, flúor, ou cloro.

Alternativamente, B e B' podem juntos formar  
fluoren-9-ilideno, mono-, ou di-substituído fluoren-9-ilideno ou  
15 formar um membro seleccionado a partir do grupo consistindo de  
saturado C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> espiro-monocíclico anéis hidrocarboneto, por  
exemplo, ciclopropilideno, ciclobutilideno, ciclopentilideno,  
ciclohexilideno, cicloheptilideno, ciclooctilideno, ciclo  
nonilideno, ciclodecilideno cicloundecilideno, ciclododecilideno;  
20 saturado C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> espiro-bicíclico anéis hidrocarboneto, por  
exemplo, biciclo[2.2.1]heptilideno, por exemplo, norbornilideno,  
1,7,7-trimetil biciclo[2.2.1]heptilideno, por exemplo,  
bornilideno, biciclo[3.2.1]octilideno, biciclo[3.3.1]nonan-9-  
ilideno, biciclo[4.3.2]undecano, e saturado C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> espiro-  
25 tricíclico anéis hidrocarboneto, por exemplo, triciclo  
[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptilideno, triciclo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]decilideno, por

exemplo, adamantilideno, e triciclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>]dodecilideno, cada um dos referidos fluoren-9-ilideno substituídos sendo selecionado a partir do grupo consistindo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alcoxi, flúor e cloro.

- 5 Mais preferivelmente, B e B' são cada um selecionado a partir do grupo consistindo de: (i) fenil, mono-substituído fenil, e di-substituído fenil, preferivelmente substituído na meta e/ou para posições; (ii) o não substituído, mono- e di-substituído aromático heterocíclico grupos furanóleo,
- 10 benzofurano-2-il, tienil, benzotien-2-il e dibenzofuranoil, cada um dos referidos fenil e aromático heterocíclico substituídos sendo selecionados a partir do grupo consistindo de hidroxil, amino, mono(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alquilaamino, di(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alquilaamino, piperidino, morfolino, pirril, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> cloroalquila,
- 15 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> fluoralquila, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alcoxi, mono(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alquila, flúor e cloro; (iii) os grupos representados pela fórmula gráfica IIF e IIG, no qual A é metileno e D é oxigênio, R<sub>24</sub> é C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquila ou C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alcoxi, R<sub>22</sub> e R<sub>23</sub> são cada um hidrogênio ou C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquila; e q é o inteiro 0 ou 1; (iv) C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>
- 20 alquila; e (v) o grupo representado pela fórmula gráfica IIH no qual L é hidrogênio ou metil e M é fenil ou mono-substituído fenil, referido fenil substituído sendo selecionado a partir do grupo consistindo de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alcoxi, e flúor; ou
- (vi) B e B' juntos formam fluoren-9-ilideno, mono-substituído
- 25 fluoren-9-ilideno ou um membro selecionado a partir do grupo consistindo de saturado C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> espiro-monocíclico anéis hidrocarboneto, saturado C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> espiro-bicíclico anéis hidrocarboneto, e saturado C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> espiro-tricíclico anéis

hidrocarboneto, referido fluoren-9-ilideno substituído sendo selecionado a partir do grupo consistindo de  $C_1-C_3$  alquila,  $C_1-C_3$  alcoxi, flúor e cloro.

Mais preferivelmente, B e B' são cada um selecionado a partir do grupo consistindo de (i) fenil, mono- e di-substituído fenil, (ii) the não substituído, mono- e di-substituído aromático heterocíclico grupos furanoil, benzofurano-2-il, tienil, benzotien-2-il e dibenzofuranoil, cada um dos referidos fenil e aromático heterocíclico substituídos sendo selecionado a partir do grupo consistindo de hidroxil,  $C_1-C_3$  alquila,  $C_1-C_3$  alcoxi, flúor e cloro; e (iii) o grupo representado pela fórmula gráfica IIF, no qual A é metileno e D é oxigênio,  $R_{24}$  é  $C_1-C_3$  alquila ou  $C_1-C_3$  alcoxi,  $R_{22}$  e  $R_{23}$  são cada um hidrogênio ou  $C_1-C_3$  alquila, e q é o inteiro 0 ou 1; ou (iv) B e B' juntos formam fluoren-9-ilideno, adamantilideno, bornilideno, norbornilideno, ou biciclo[3.3.1]nonan-9-ilideno.

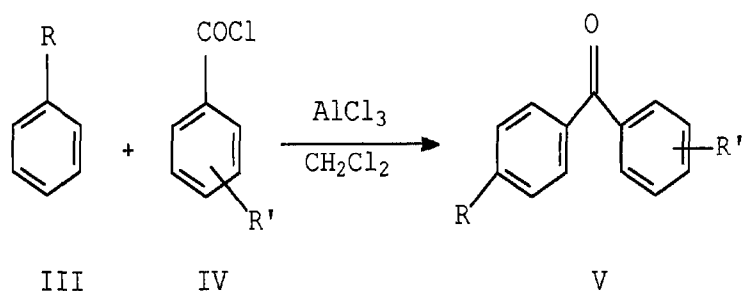
Compostos representados pela fórmula gráfica I tendo certos dos substituídos  $R_1-R_7$  descritos e aqui mencionados anteriormente, podem ser preparados pelas seguintes Reações A até F e I até L. Métodos para a preparação de compostos representados pela fórmula gráfica I na qual  $R_5$  é um grupo amino, estão incluídas na Reação G. Métodos para a preparação de compostos da fórmula gráfica I na qual  $R_5$  e  $R_6$  juntos formam um anel heterocíclico estão incluídas na Reação H. Reações M e N descritas na preparação de compostos da formula I no qual  $R_1$  e/ou  $R_2$  são grupos amino. Reações O e P descrevem métodos para a preparação de compostos da fórmula gráfica I quando  $R_1$  e  $R_2$  se unem para formarem grupos espirocarbocíclico ou espiroheterocíclico.

Métodos para a preparação de compostos no qual  $R_1$ ,  $R_2$ , B e/ou B' é the polialcoxilado grupo T são descritos na patente norte-americana 5,961,892, cujo relatório descritivo é incorporada aqui por referência. Métodos para a preparação de compostos no qual  $R_1$ ,  $R_2$ , B e/ou B' é o grupo polimerizável polialcoxilado T são descritas na Aplicação para patente norte-americana Serial No. 09/151,911, depositada em 11 de Setembro de 1998, a referida aplicação é incorporada aqui por referência.

Com referência as seguintes reações, compostos representados pela fórmula gráfica V, VA, ou VB são adquiridas ou preparadas pelo método de Friedel-Crafts mostrado na Reação A utilizando um cloreto de benzoil apropriadamente substituído ou não substituído da fórmula gráfica IV com um composto de benzeno substituído ou não substituído comercialmente disponível da fórmula gráfica III. Veja a publicação Friedel-Crafts and Related Reactions, George A. Olah, Interscience Publishers, 1964, Vol. 3, Chapter XXXI (Aromatic Cetone Synthesis), e "Regioselective Friedel-Crafts Acilation de 1,2,3,4-Tetrahydroquinoline e Related Nitrogênio Heterocycles: Effect on NH Protective Groups e Ring Size" de Ishihara, Yugi et al, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, páginas 3401 to 3406, 1992.

Na Reação A, os compostos representados pela fórmula gráfica III e IV são dissolvidos num solvente, tal como disulfido de carbono ou cloreto de metileno, e reagido na presença de um ácido de Lewis, tal como cloreto de alumínio ou tetracloreto de estanho, para formar o benzofenono correspondente substituído representado pela fórmula gráfica V (VA na Reação B ou VB na Reação C). R e R' representam possíveis substituídos, conforme as descritos a partir daqui com respeito a B e B' da fórmula gráfica I.

## REAÇÃO A



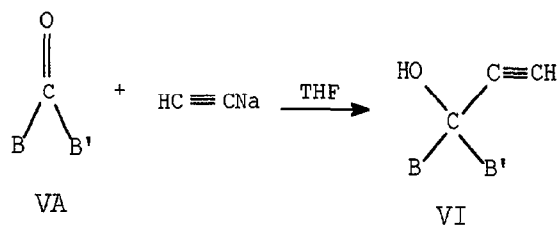
Na Reação B, a cetona substituída ou não substituída representada pela fórmula gráfica VA, na qual B e B' podem

5 representar outros grupos além do substituído ou não substituído fenil, conforme mostrado na fórmula gráfica V, é reagido com acetilido de sódio num solvente adequado, tal como tetrahidrofurano anídrico (THF), para formar o álcool propargil correspondente representado pela fórmula gráfica VI. Álcool

10 propargil tendo B ou B' grupos outros além daquele substituído e não substituído fenil podem ser preparados a partir de cetonas comercialmente disponíveis ou cetonas preparadas por meio de uma reação de um haleto acil com um benzeno substituído ou não substituído, naphtaleno ou heteroaromático composto, por exemplo,

15 9-julolidinil. Álcool propargil tendo um B ou B' grupo representado pela fórmula gráfica IIH pode ser preparado pelo método descrito na patente norte-americana 5,274,132, coluna 2, linhas 40 to 68.

## REAÇÃO B

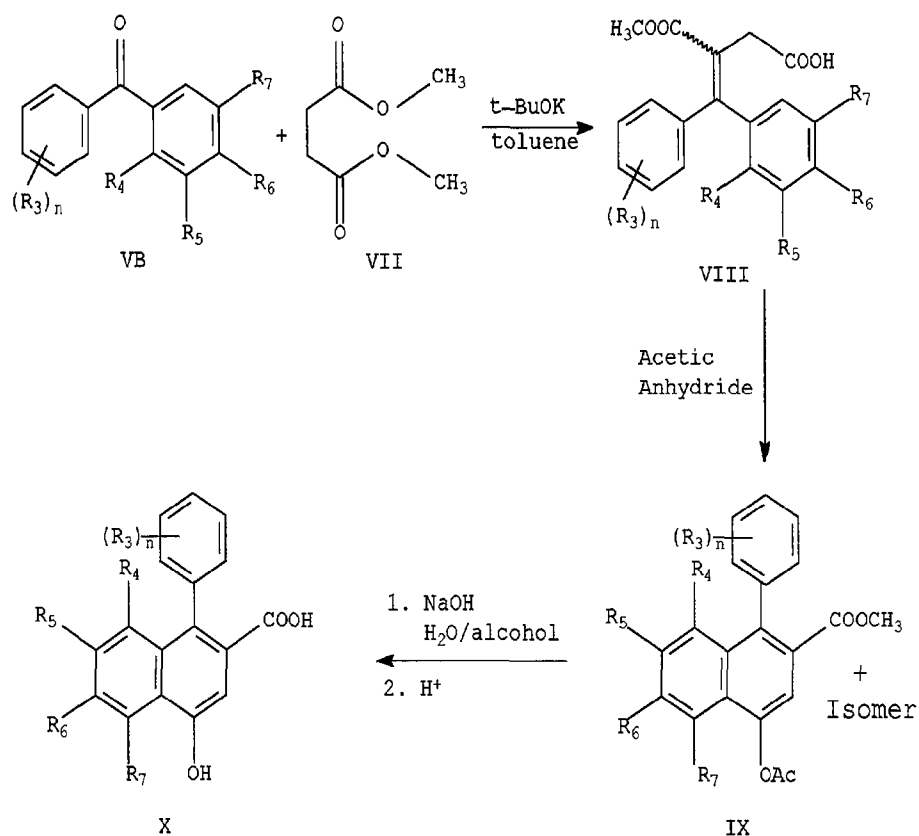


20

Na Reação C, o benzofenono substituído representado pela fórmula gráfica VB é reagido com um éster de ácido succínico

tal como dimetil succinato representado pela fórmula gráfica VII. Adiciona-se os reagentes a um solvente, por exemplo, tolueno, contendo t-butoxide de potássio ou hidrato de sódio como a base para produzir a condensação da meia éster de Stobbe representada  
5 pela fórmula gráfica VIII. Uma mistura de cis e trans de meia éster é formada, a qual então passa por um processo de ciclodesidratação na presença de um anidrato acético para formar uma mistura de acetoxinaftalenos. Purificação adicional para isolar o isômero distinto representado pela fórmula gráfica IX  
10 pode ser requisitada. Este produto é hidrolisado numa solução aquosa com base em álcool, tal como hidróxido de sódio, seguida por um tratamento com ácido hidrolórico aquoso ( $H^+$ ) para formar o carboxinaftol representado pela fórmula gráfica X.

## REAÇÃO C

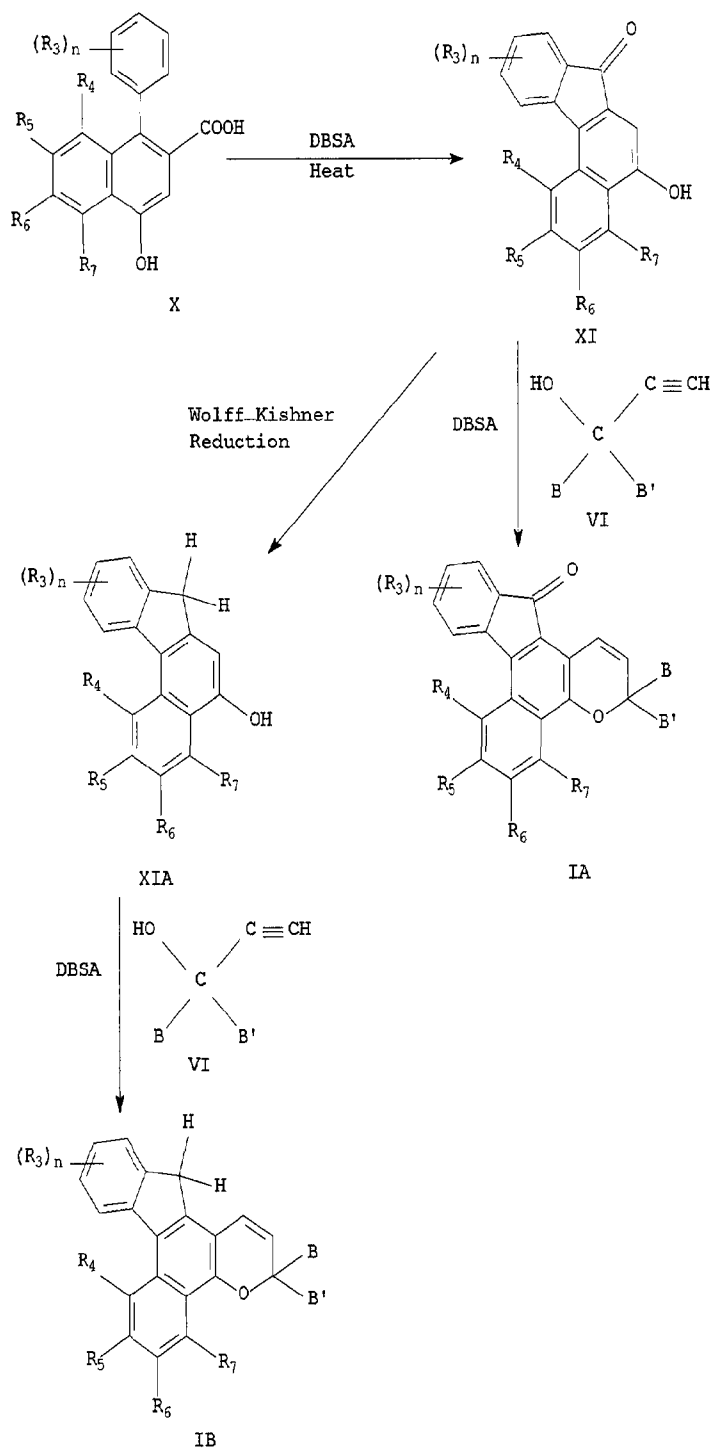


Na Reação D, o carboxinaftol representado pela fórmula gráfica X é ciclizado por aquecimento, por exemplo, a partir de aproximadamente 110 a aproximadamente 200°C, na presença de um ácido, tal como ácido sulfônico dodecilbenzeno (DBSA), a um fluorenono hidroxi-substituído benzo-fundido representado pela fórmula gráfica XI. Veja o artigo de F.G. Baddar et al, na J. Chem. Soc., página 986, 1958.

Acoplado o composto representado pela fórmula gráfica XI com um álcool propargil representado pela fórmula gráfica VI na presença de uma quantidade catalítica de um ácido, por exemplo, DBSA, resulta no naftopirano contendo indeno representado pela fórmula gráfica IA. A redução do composto representado pela fórmula gráfica XI via uma redução Wolff-Kishner resulta no composto representado pela fórmula gráfica

XIA. Acoplando o composto representado pela fórmula gráfica XIA com um álcool propargil representado pela fórmula gráfica VI resulta no naftopirano contendo indeno representado pela fórmula gráfica IB.

# 5 REAÇÃO D

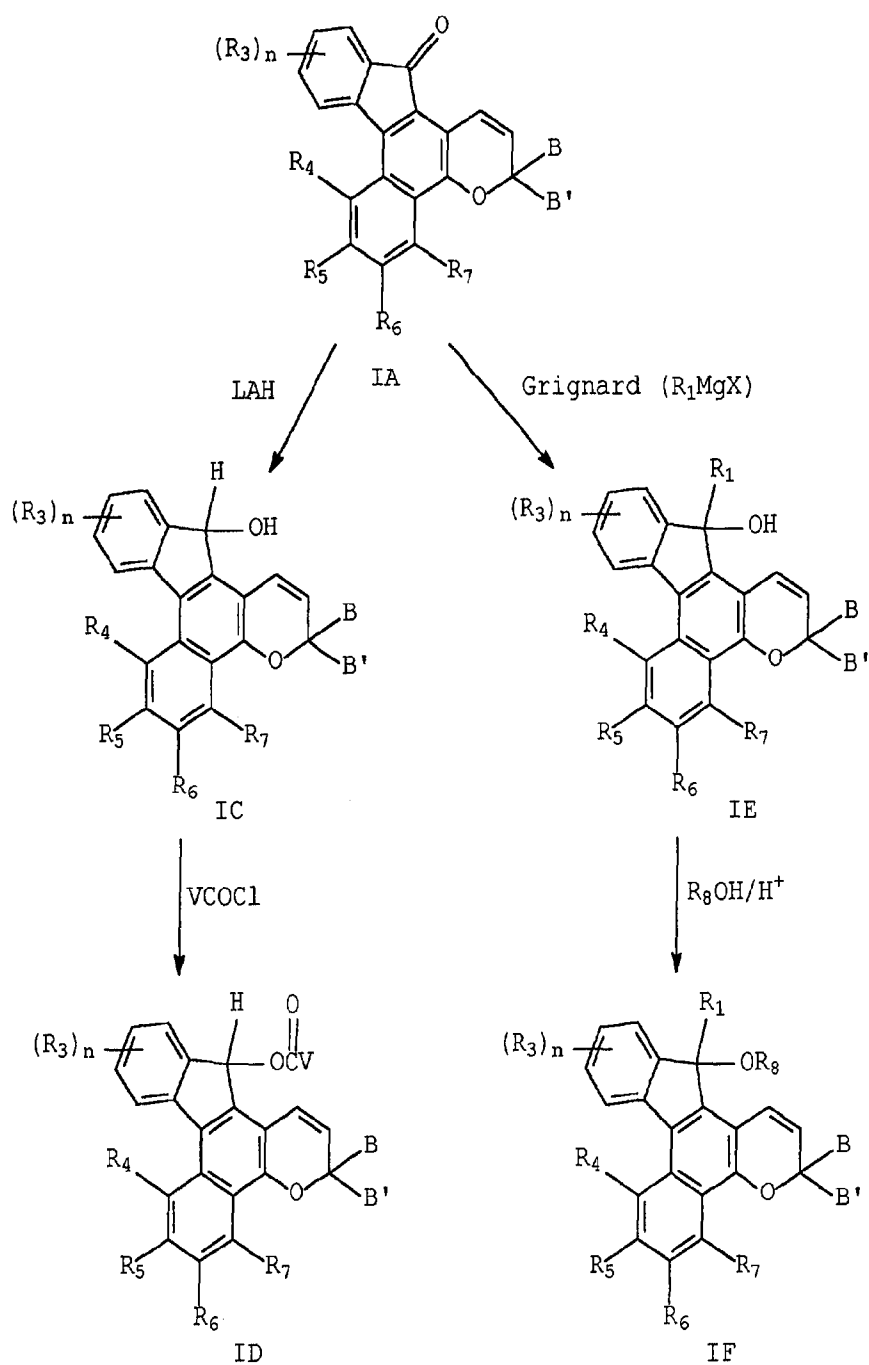


Na Reação E, métodos adicionais para a preparação de

compostos representados pela fórmula gráfica I tendo diferente R1 e R2 substituídos são descritos. Iniciando com o composto representado pela fórmula gráfica IA, a redução com hidreto de alumínio lítio (LAH) resulta no composto representado pela  
5 fórmula gráfica IC. outros métodos para redução do grupo carbonil são descritos no texto The Chemistry of the Carbonyl Group, Capítulo 11, Saul Patai, Editor, 1966, Interscience Publishers.

A reação do composto representado pela fórmula gráfica IC com um ácido cloreto tendo um substituído V resulta no  
10 composto representado pela fórmula gráfica ID. um outro caminho para incorporar diferentes R1 e R2 substituídos no composto representado pela fórmula gráfica IA é pela reação do composto (IA) com um reagente Grignard (R1MgX) ou lítio tendo um substituído R1 para produzir o composto representado pela fórmula  
15 gráfica IE. A reação subsequente do composto representado pela fórmula gráfica IE com um álcool tendo um substituído R8 na presença de um ácido tal como ácido hidrocloreto resulta no composto representado pela fórmula gráfica IF.

REAÇÃO E

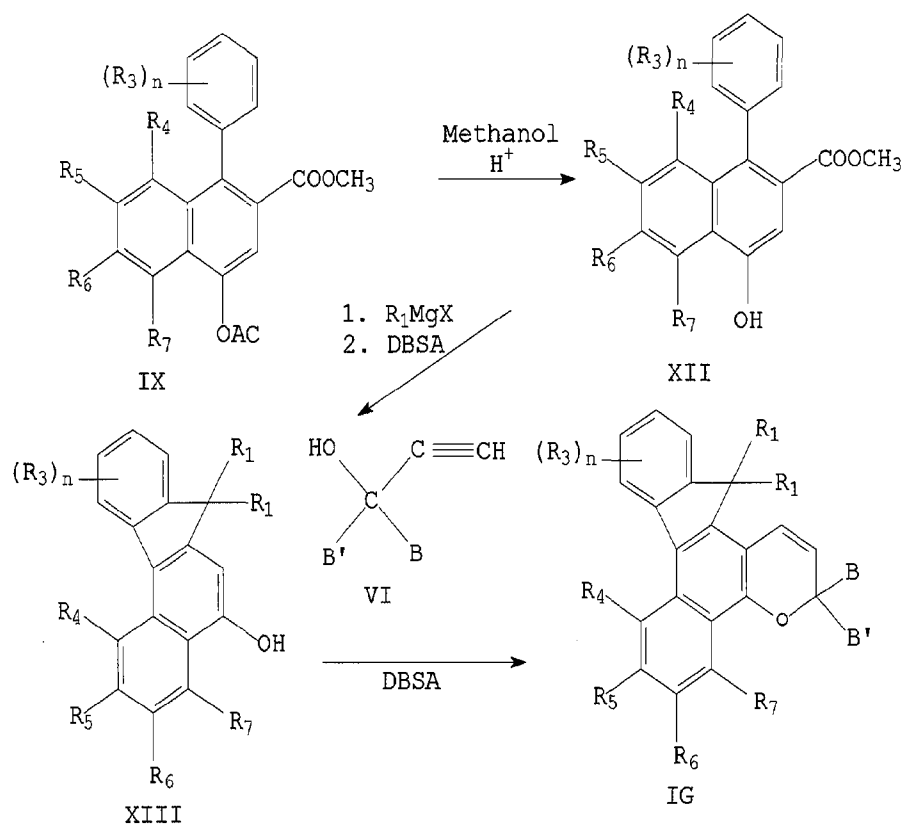


Um método alternativo de produzir compostos da fórmula gráfica I é descrito na Reação F. Na Reação F, o acetoxinaftaleno representado pela fórmula gráfica IX (a partir da Reação C) é tratado com ácido hidrocloreico ( $H^+$ ) e metanol para formar o carbometaoxi naftol representado pela fórmula gráfica XII. quando  $R_1$  e  $R_2$  são iguais, estes substituídos são

introduzidos pela reação do composto representado pela fórmula gráfica XII com um reagente Grignard ( $R_1MgX$ ) seguido pelo aquecimento na presença de um ácido tal como DBSA para ciclar o composto assim produzindo um composto representado pela fórmula gráfica XIII. Acoplado o composto representado na fórmula gráfica XIII com um álcool propargil representado pela fórmula gráfica VI resulta no naftopirano contendo indeno representado pela fórmula gráfica IG.

## REAÇÃO F

10



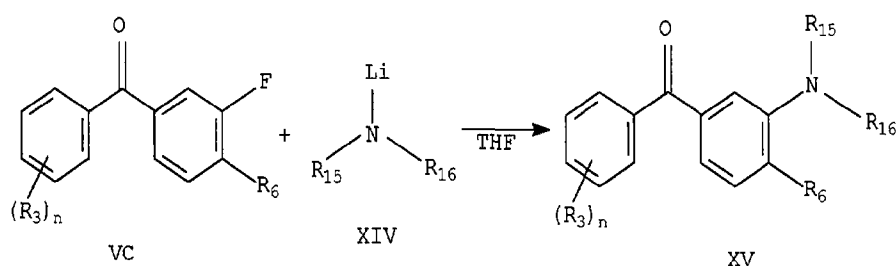
Reação G assim como os procedimentos descritos nas Reações C até E são seguidos para produzir amino substituído naftopirano contendo indenos.

15

Na Reação G, o benzofenono representado pela fórmula gráfica VC é reagido com um sal de lítio de um amino representado pela fórmula gráfica XIV num solvente tal como tetrahydrofurano

(THF) para produzir o amino substituído benzofenono representado pela fórmula gráfica XV. Conforme descrito na Reação C, tratamento do composto XV com dimetil succinato para produzir o éster correspondente, seguido por ciclização com anidrido acético produz um amino substituído acetoxinaftaleno. Metanólise do amino substituído acetoxinaftaleno, conforme descrito na Reação C produz o amino substituído naftol correspondente. O amino substituído naftol é então acoplado com álcool propargil conforme descrito na Reação D e pode ser adicionalmente modificado conforme descrito nas Reações E e F para produzir amino substituído naftopiranos.

#### REAÇÃO G

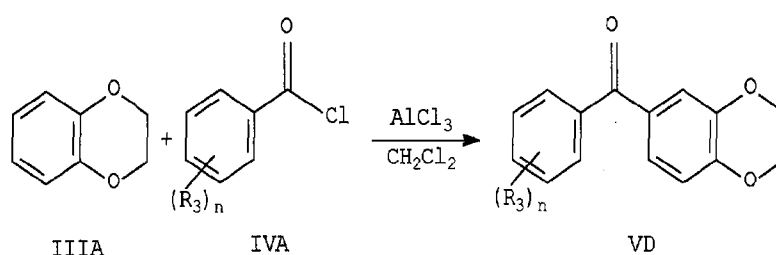


A Reação H assim como os procedimentos descritos nas Reações C até E podem ser seguidos com o objetivo de produzir naftopirano contendo indeno tendo um anel heterocíclico ali fundido. Na Reação H, os compostos representados pela fórmula gráfica IIIA e IVA são dissolvidos num solvente, tal como bissulfeto de carbono ou metileno cloreto, e reagido na presença de um ácido de Lewis, tal como cloreto de alumínio ou tetracloreto de estanho, para formar o substituído benzofenono correspondente representado pela fórmula gráfica VD. Conforme descrito na Reação C, o tratamento do composto VD com dimetil succinato para produzir o éster correspondente, seguido pela ciclização com anidrido acético produz um heterocíclico fundido com acetoxinaftaleno. Metanólise do heterocíclico fundido com

acetoxinaftaleno conforme descrito na Reação C produz o heterocíclico fundido com naftol correspondente. O naftol é então acoplado com álcool propargil, conforme descrito na Reação D, e o produto pode ser adicionalmente modificado conforme descrito nas

5 Reações E e F para produzir heterocíclico fundidos com naftopiranos.

## REAÇÃO H



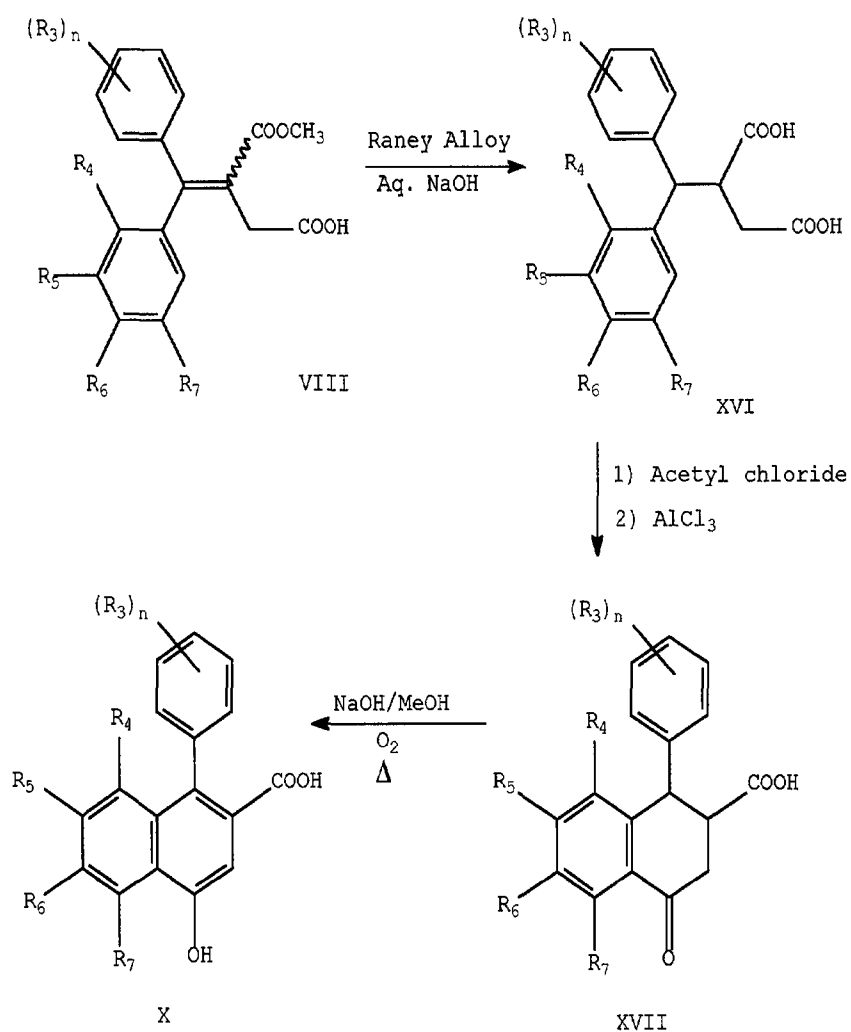
Um método alternativo para produzir o carboxinaftol

10 da fórmula gráfica X a partir da meia éster da fórmula gráfica VIII (a partir da Reação C) é apresentado na Reação I. O composto VIII é reduzido utilizando uma liga Raney ( $NiAl_2$ ) na presença de um hidróxido de sódio aquoso para produzir o diácido representado pela fórmula gráfica XVI. Uma ciclização intramolecular Friedel-

15 Crafts é realizada para formar o anidrido correspondente, seguido pelo tratamento do anidrido com um ácido de Lewis, tal como um cloreto de alumínio, para proporcionar o ceto-ácido representado pela fórmula gráfica XVII. A aromatização do composto XVII é iniciada utilizando metanol básico (MeOH) na presença de oxigênio

20 para produzir o ácido naftóico da fórmula gráfica X. O composto X é utilizado conforme descrito acima na Reações D e E para produzir os naftols contendo indeno da fórmula gráfica IA até IF.

## REAÇÃO I



Ainda mais um outro método para produzir o naftol contendo indeno da fórmula gráfica XI é descrito na Reação J. A

5 acilação de acordo com Friedel-Crafts de um substituído benzeno representado pela fórmula gráfica IVB com anidrido succínico representado pela fórmula gráfica XVIII utilizando cloreto de alumínio produz o composto representado pela fórmula gráfica XIX. Esterificação do composto XIX produz o composto representado pela

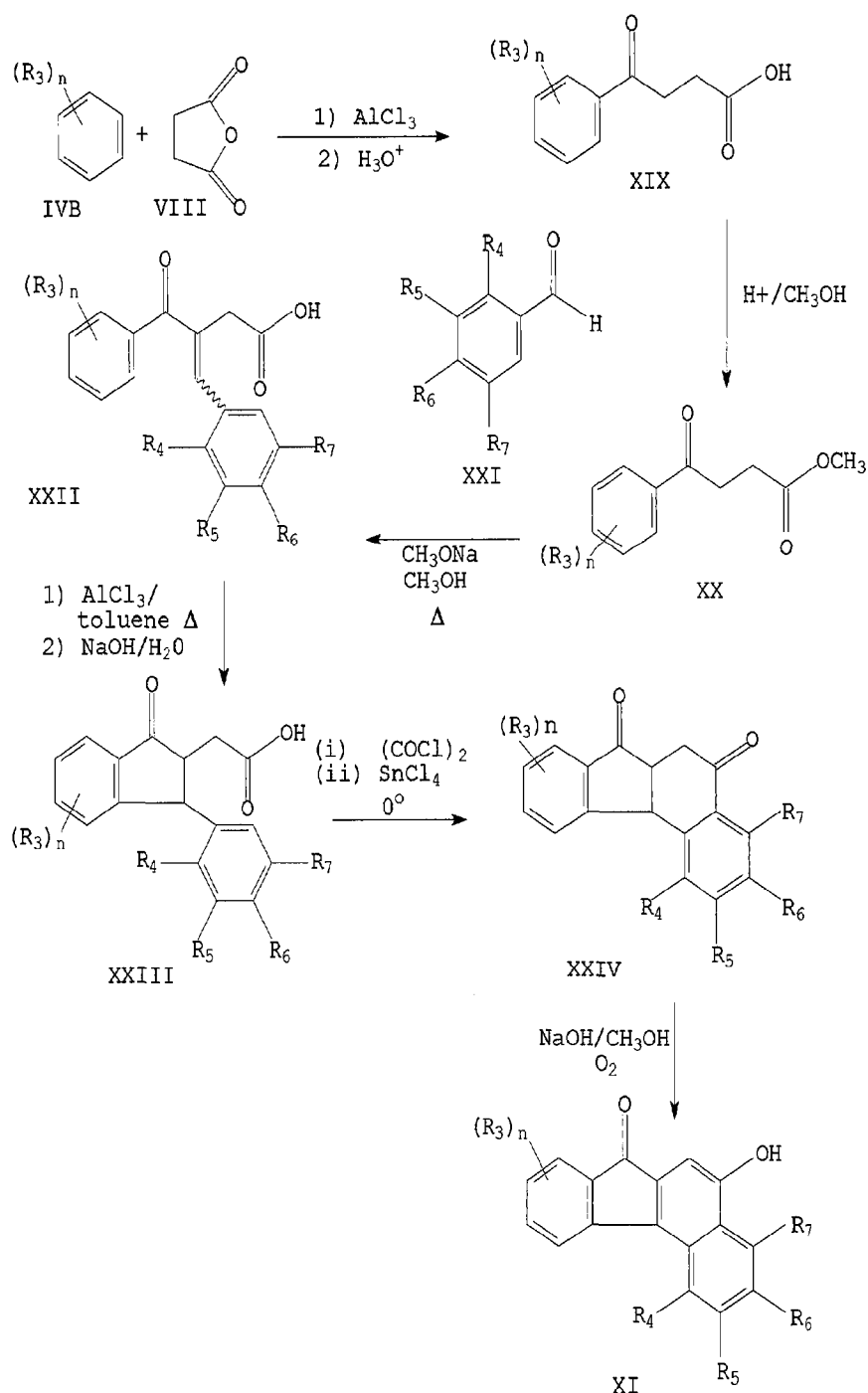
10 fórmula gráfica XX. Uma vez realizada a condensação do tipo Aldol do composto XX com o benzaldeído representado pela fórmula gráfica XXI sob condições básicas, tal como é realizado com metóxido de sódio, o ácido enono representado pela fórmula gráfica XXII é produzido. Ciclização de composto XXII com um

ácido de Lewis tal como cloreto de alumínio seguido por hidrólise produz o indanono representado pela fórmula gráfica XXIII. O composto XXIII é convertido no composto representado pela fórmula gráfica XXIV por tratamento com oxalil cloreto  $(\text{COCl})_2$  seguido

5 por ciclização utilizando um ácido de Lewis tal como cloreto estanoso ou ambos os passos podem ser substituídos por ciclização promovida por ácido utilizando ácido fosfórico. O composto XXIV é oxidado utilizando hidróxido de sódio metanólico com oxigênio "sparging" para produzir o naftol contendo indeno da fórmula

10 gráfica XI. Este mecanismo de reação é adicionalmente descrito por C.F. Koelsch no Journal of Organic Chemistry, volume 26, página 2590, 1961.

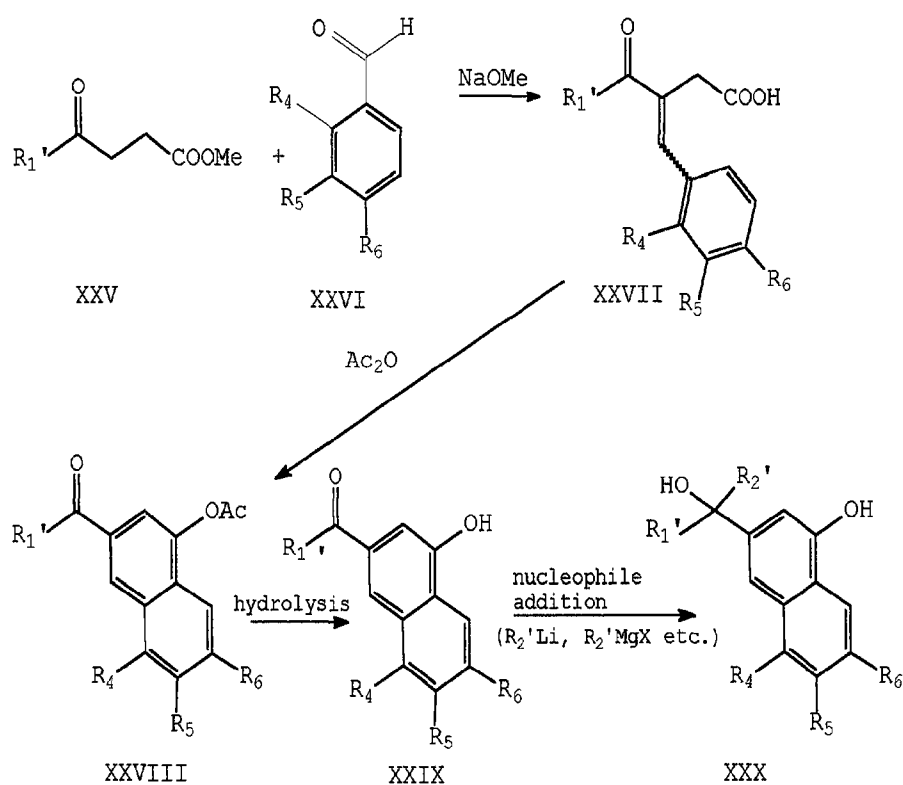
## REAÇÃO J



Na Reação K, o substituído cetoéster representado pela fórmula gráfica XXV e um aril aldeído representado pela fórmula gráfica XXVI são tratados com uma base, tal como metaóxido de sódio, sob condições de uma condensação do tipo Aldol para produzir o substituído ácido 3-ceto-4-aril-3-butenóico representado pela fórmula gráfica XXVII.  $R_1'$  pode representar um

aromático substituído ou um não-aromático substituído. O substituído ácido 3-ceto-4-aryl-butenóico representado pela fórmula gráfica XXVII é tratado com anidrido acético para produzir o substituído 3-ceto-1-acetoxinaftaleno representado pela fórmula gráfica XXVIII. O grupo acetato deste composto é removido sob condições de hidrólise básica ou ácida para produzir o substituído 3-ceto-1-hidroxinaftaleno representado pela fórmula gráfica XXIX. A adição de um excesso de nucleofilo, por exemplo, reagentes Grignard, reagentes de lítio, ou cianureto de anion, produz o composto representado pela fórmula gráfica XXX. R<sub>2</sub>' pode representar um aromático substituído ou um não-aromático substituído desde que qualquer um dos R<sub>1</sub>' ou R<sub>2</sub>' ou ambos R<sub>1</sub>' e R<sub>2</sub>' sejam aromático substituídos, preferivelmente fenil. Composto XXX é um álcool terciário ou, na ocasião quando hidrato é utilizado como um nucleofilo, um álcool secundário.

## REAÇÃO K



Na Reação L o composto representado pela fórmula

gráfica XXXA é submetido a desidratação sob condições ácidas conforme descrito por S. Patai e S. Dayagi, J.Chem. Soc, 1962, pp. 716-723; e G. Chuchani, J. Chem. Soc., 1959, pp. 1753-1756; para produzir o naftol contendo indeno representado pela fórmula

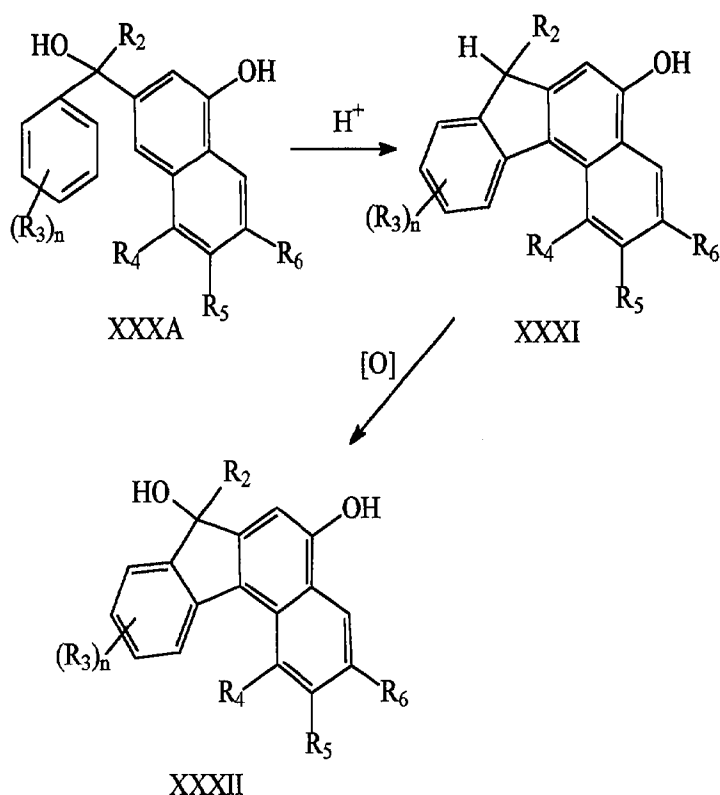
5 gráfica XXXI. O naftol contendo indeno XXXI pode ser adicionalmente modificado pela substituição do hidrogênio adjacente ao  $R_2$  com um grupo hidroxil ou alcoxi via oxidação. O naftol resultante XXXII pode ser utilizado para produzir o naftopirano contendo indenos da fórmula gráfica I (onde tanto  $R_1$

10 quanto  $R_2$  é um grupo hidroxil ou um grupo alcoxi) pelas etapas previamente descritos para acoplar com álcool propargil na Reação D. Naftol XXXI pode ser utilizado para produzir o naftopirano contendo indenos de fórmula gráfica I no qual um ou ambos substituídos  $R_1$  e  $R_2$  são hidrogênio pelas etapas descritas

15 previamente para acoplar com álcool propargil na Reação D. O naftopirano contendo indeno da fórmula gráfica I tendo tanto  $R_1$  quanto  $R_2$ , ou ambos  $R_1$  e  $R_2$  como hidrogênio pode ser adicionalmente modificado pela substituição do hidrogênio adjacente ao  $R_2$  por um grupo alquila via alquilação com alquila

20 haletos sob condições básicas para produzir naftopirano contendo indenos I onde tanto  $R_1$  quanto  $R_2$ , ou ambos  $R_1$  e  $R_2$  são grupos alquila.

## REAÇÃO L

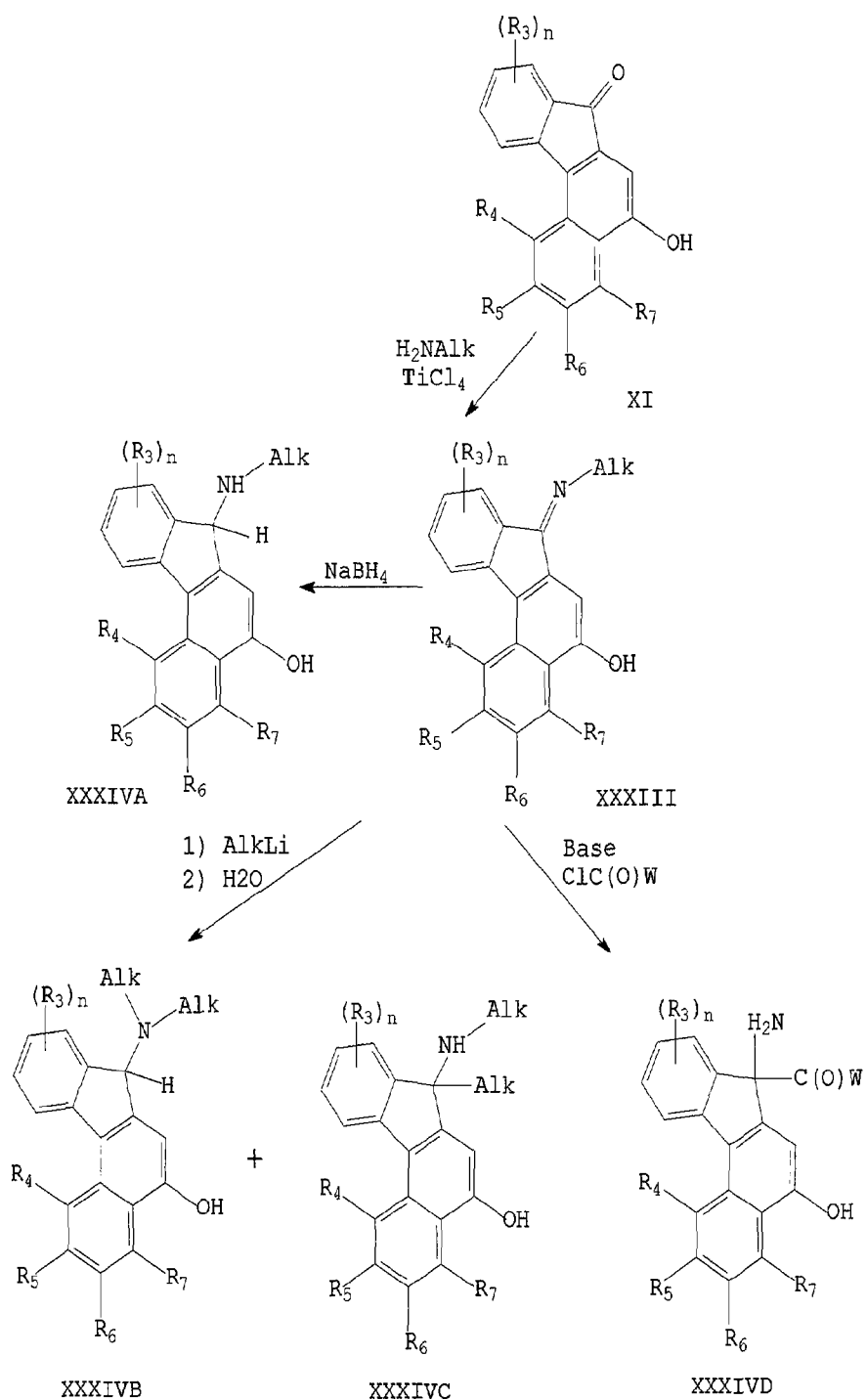


A Reação M ou N pode ser seguida para produzir naftopirano contendo indeno onde  $R_1$  e/ou  $R_2$  são um grupo amino.

- 5 Na Reação M, o composto representado pela fórmula gráfica XI a partir da Reação D é acoplado com um amino alifático primário ( $H_2NAlk$ ) ou amino aromático primário ( $H_2NAr$ ), com o amino alifático mostrado abaixo por exemplo, sob condições de desidratação tanto azeotropicamente por destilação ou com um
- 10 agente de secagem tal como tetracloreto de titânio produzindo o fluorenimino correspondente representado pela fórmula gráfica XXXIII. O composto XXXIII pode ser reduzido utilizando borohidreto de sódio para produzir o amino fluoreno correspondente representado pela fórmula gráfica XXXIVA. O
- 15 composto XXXIII também pode ser alquilado redutivamente utilizando um organolítio composto  $Alk-Li$  ou  $Ar-Li$  ou um reagente Grignard para produzir os compostos representados pela fórmula

gráfica XXXIVB e XXXIVC. quando o amino alifático primário  
(H<sub>2</sub>NAlk) é benzilamino, tratamento do composto XXXIII (tendo um  
benzil substituído como Alk) com uma base, tal como hidreto de  
sódio, e um derivado cloroformato, tal como ClC(O)W (no qual W é  
5 certamente dos substituídos descritos aqui anteriormente), produz  
o amino éster correspondente representado pela fórmula gráfica  
XXXIVD.

## Reação M

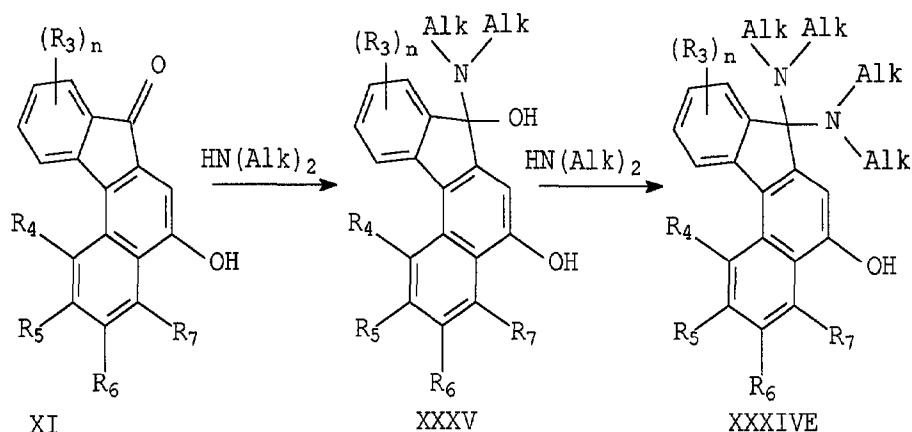


Na Reação N, o composto representado pela fórmula gráfica XI é tratado com um amino secundário, por exemplo

5 dialifático amino ( $\text{HN(Alk)}_2$ ), um diaromático amino ( $\text{HN(Ar)}_2$ ) ou an alifático aromático amino ( $\text{HNAlkAr}$ ), para produzir o correspondente hemiaminal representado pela fórmula gráfica XXXV.

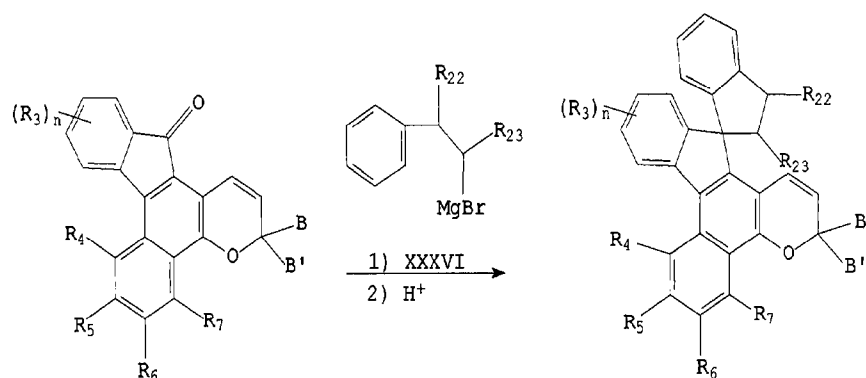
Uma vez adicionado o excesso de amina, tal como  $\text{HN}(\text{Alk})_2$ , o amina representado pela fórmula gráfica XXXIVE é formado. O acoplamento de cada um dos compostos XXXIVA até XXXIVE com álcool propargil conforme descrito na Reação D resulta no correspondente naftopirano contendo indeno. Alternativamente, o oxo substituído naftopirano contendo indeno representado pela fórmula gráfica IA (Reação D) pode ser tratado conforme descrito nas Reações M e N via amina e amina reductiva para produzir naftopirano contendo indeno tendo grupos amina nos  $\text{R}_1$  e/ou  $\text{R}_2$  substituídos.

## 10 REAÇÃO N



Na Reação O, o naftopirano contendo indeno representado pela fórmula gráfica IA é primeiramente reagido com o composto XXXVI e então ciclizado sob condições ácidas ( $\text{H}^+$ ) para produzir o composto representado pela fórmula gráfica IH. Substituídos  $\text{R}_{22}$  e  $\text{R}_{23}$  são os mesmos conforme previamente descritos.

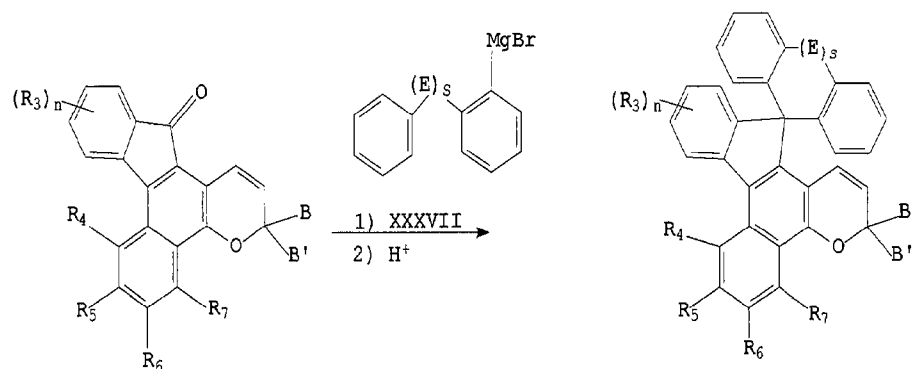
## REAÇÃO O



## IA IH

Na Reação P, o naftopirano contendo indeno  
 5 representado pela fórmula gráfica IA é primeiramente reagido com  
 o composto XXXVII e então ciclizado sob condições ácidas  
 ( $H^+$ ) para produzir o composto representado pela fórmula gráfica  
 IJ. E no composto XXXVII pode ser seleccionado a partir do grupos,  
 ( $-O-$ ), ( $-CH_2-$ ), e ( $-CH=CH-$ ) e s é um número inteiro de a partir  
 10 de 0 a 2. quando E é ( $-CH_2-$ ), s é igual a 1-2, quando E é  
 ( $-CH=CH-$ ), s é igual a 1 e quando s é igual a 0, E é uma ligação  
 carbono-carbono.

## REAÇÃO P



## 15 IA IJ

Os compostos representados pela fórmula gráfica I  
 podem ser utilizados nestas aplicações nas quais substâncias  
 fotocromicas podem ser empregadas, tal como lentes óticas, por

exemplo, lentes oftálmicas para correção de visão, lentes planas e lentes de contato, protetores faciais, máscaras de mergulho, visores, lentes de cameras, janelas, para - brisas de automóveis, transparências para aviões e automóveis, por exemplo, "T-roofs",  
 5 luzes laterais e luzes traseiras, películas plásticas e folhas, tecidos e revestimentos, por exemplo, composições de revestimentos tal como tintas, e verificação de marcas em documentos de alta segurança, por exemplo, documentos tais como notas bancárias, passaportes e carteiras de habilitação para as  
 10 quais autenticação ou verificação de autenticação sejam desejadas. Naftopiranos representados pela fórmula gráfica I exibem uma mixagem de mudanças de cores que variam de incolor até tons de cinza, marrom ou verde. Esta mixagem de mudanças de cores é resultado de uma Banda de absorção (Banda "A") numa região que  
 15 varia entre 420-500 nm e uma outra Banda de absorção (Banda "B") numa região que varia entre 500-650 nm.

Exemplos dos compostos contemplados de naftopiranos dentro do escopo da invenção são os seguintes:

- (a) 3,3-di(4-metaxifenil)-6,7,10,11-tetrametaxi-  
 20 13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (b) 3-fenil-3-(4-morfolinofenil)-6,7,10,11-tetrametaxi-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (c) 3,3-di(4-metaxifenil)-6,7,10,11-tetrametaxi-  
 25 13-hidroxi-13-etil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (d) 3,3-di(4-metaxifenil)-6,7-dimetaxi-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (e) 3,3-di(4-metaxifenil)-6,7-dimetaxi-13-hidroxi-13-etil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;

(f) 3,3-di(4-metaxifenil)-6,7,10,11-tetrametaxi-  
13,13-dietyl-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;

(g) 3,3-di(4-metaxifenil)-6,7-dimetaxi-13-fenil-  
3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;

5 (h) 3-(4-metaxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-6,7-  
dimetaxi-13-fenil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;

(i) 3-(4-metaxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-6,7-  
dimetaxi-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;

(j) 3-(4-metaxifenil)-3-(4-dimetilaminofenil)-6,7-  
10 dimetaxi-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;

(k) 3,3-di(4-metaxifenil)-6,7,8-trimetaxi-13-  
fenil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;

(l) 3-(4-metaxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-  
6,7,10,11-tetrametaxi-13-hidroxi-13-etil-3H,13H-indeno[2,1-  
15 f]nafto[1,2-b]pirano;

(m) 3-(4-metaxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-  
6,7,10,11-tetrametaxi-13-hidroxi-13-butil-3H,13H-indeno[2,1-  
f]nafto[1,2-b]pirano;

(n) 3-(4-morfolinofenil)-3-fenil-6,7-dimetaxi-13-  
20 hidroxi-13-etil-3H,13H-indeno[2,1,-f]nafto[1,2-b]pirano;

(o) 3,3-di(4-metaxifenil)-6,7-dimetaxi-13-hidroxi-  
13-butil-3H,13H-indeno[2,1,-f]nafto[1,2-b]pirano;

(p) 3-(4-morfolinofenil)-3-fenil-6,7-dimetaxi-13-  
hidroxi-13-butil-3H,13H-indeno[2,1,-f]nafto[1,2-b]pirano;

25 (q) 3-(4-metaxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-6,7-  
dimetaxi-13-hidroxi-13-etil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-  
b]pirano;

(r) 3-(4-metaxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-6,7-  
dimetaxi-13-etil-13-metaxi-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-  
30 b]pirano;

(s) 3-(4-metaxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-6,7-dimetaxi-13-hidroxi-13-metil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano; e

(t) 3-(4-metaxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-6,7-dimetaxi-13-metaxi-13-metil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.

A não ser nos exemplos operacionais, ou onde de outra forma indicado, todos os números expressando ondas de comprimento, quantidades de ingredientes ou condições de reação utilizados aqui devem ser compreendidos como modificados em todas as instâncias pelo termo "aproximadamente".

É contemplado que os naftopiranos fotocromicos da presente invenção podem cada um deles ser utilizado individualmente, em combinação com outros naftopiranos da presente invenção, ou em combinação com um ou mais outros materiais fotocromicos complementares apropriados, por exemplo, composto fotocromico orgânico tendo pelo menos um máximo de absorção ativada dentro da faixa de entre aproximadamente 400 e 700 nanômetros, ou substâncias contendo o mesmo, e pode ser incorporado, por exemplo, dissolvido ou dispersado, num material hospedeiro de polímero orgânico utilizado para preparar artigos fotocromicos de cores quando atingem uma tonalidade apropriada.

Os materiais fotocromicos orgânicos complementares podem incluir outros compostos fotocromicos polimerizáveis tais como aqueles revelados nas patentes norte-americanas Nos. 4.719.296; 5.166.345; 5.236.958; 5.252.742; 5.359.085; e 5.488.119. Exemplos adicionais de compostos fotocromicos orgânicos complementares incluem outros naftopiranos e indenonaftopiranos, cromenos e oxazenos, substituído 2H-fenantro[4,3-b]pirano e 3H-fenantro[1,2-b]pirano compostos,

benzopirano compostos tendo substituídos na posição 2- do anel  
pirano e misturas de tais compostos fotocromicos. Tais compostos  
fotocromicos são descritos nas patentes norte-americanas Nos.  
3.562.172; 3.567.605; 3.578.602; 4.215.010; 4.342.668; 4.816.584;  
5 4.818.096; 4.826.977; 4.880.667; 4.931.219; 5.066.818; 5.238.981;  
5.274.132; 5.384.077; 5.405.958; 5.429.774; 5.458.814. 5.466.398;  
5.514.817; 5.552.090; 5.552.091; 5.565.147; 5.573.712; 5.578.252;  
5.637.262; 5.645.767; 5.656.206; 5.658.500; 5.658.501; 5.674.432  
e 5.698.141. Espiro(indolino)piranos também são descritos no  
10 texto, *Techniques in Chemistry, Volume III, "Photochromism",*  
Capítulo 3, Glenn H. Brown, Editor, John Wiley e Sons, Inc., New  
York, 1971.

Os materiais fotocromicos orgânicos complementares  
também podem incluir compostos fotocromicos polimerizáveis, tais  
15 como os revelados nas patente norte-americanas Nos. 4.719.296;  
5.166.345; 5.236.958; 5.252.742; 5.359.035; e 5.488.119.

Outras substâncias fotocromicas complementares  
contempladas são metal-ditiozonatos, por exemplo, mercúrio  
ditiozonatos os quais são descritos na, por exemplo, patente  
20 norte-americana No. 3,361,706; e fulgídeos e fulgimídeos, por  
exemplo, os 3-furil e 3-tienil fulgídeos e fulgimídeos, os quais  
são descritos na patente norte-americana No. 4.931.220 na coluna  
20, linha 5 até a coluna 21, linha 38.

As revelações relacionadas a tais compostos  
25 fotocromicos nas patentes acima mencionadas são incorporadas  
aqui, in toto, por referência. Os artigos fotocromicos da  
presente invenção podem conter um composto fotocromico ou uma  
mistura de compostos fotocromicos, conforme desejado.

Os compostos fotocromicos da presente invenção podem  
30 ser associados a um material hospedeiro de polímero orgânico ou

outro substrato por vários meios. Eles podem ser incorporados, por exemplo, dissolvidos e/ou dispersos no material hospedeiro, polimerizado com outro componente do material hospedeiro, e/ou incorporado a um revestimento aplicado a um substrato, por exemplo, um revestimento polimérico aplicado a uma superfície do material hospedeiro de polímero orgânico.

Cada uma das substâncias fotocrômicas aqui descritas podem ser utilizadas em quantidades (ou numa razão) de tal forma que um material hospedeiro orgânico ou substrato ao qual o composto fotocrômico ou mistura de compostos é associada, exibe uma cor resultante desejada, por exemplo, uma cor substancialmente neutra quando ativada por luz solar sem filtro, por exemplo, o mais próximo possível de uma cor neutra considerando as cores do composto fotocrômico ativado. Cinza neutro e marrom neutro são as cores preferidas. Argumentos adicionais sobre cores neutras e meios para descrever cores podem ser encontrados na patente norte-americana Nos. 5.645.767 coluna 12, linha 66 até a coluna 13, linha 19.

A quantidade de naftopiranos fotocrômicos a serem aplicados ou incorporados a uma composição de revestimento ou material hospedeiro não é crítica desde que uma quantidade suficiente seja utilizada para produzir um efeito fotocrômico perceptível a olho nú uma vez ativado. Geralmente tal quantidade pode ser descrita como uma quantidade fotocrômica. A quantidade particular utilizada depende muitas vezes da intensidade de cores desejada quando da irradiação assim como do método utilizado para incorporar ou aplicar o composto fotocrômico. Tipicamente, quanto mais composto fotocrômico é aplicado ou incorporado, maior é a intensidade da cor até um certo limite.

A quantidade relativa do composto fotocrômico acima

mencionado utilizado deverá variar e dependerá em parte da intensidade relativa da cor da espécie ativada de tais compostos, do ultimo da cor desejada e do método de aplicação no material hospedeiro ou substrato. Geralmente a quantidade total de composto fotocromico incorporado ou aplicado num material optico  
5 fotocromico hospedeiro pode variar a partir de aproximadamente 0.05 a aproximadamente 2.0, por exemplo, a partir de 0.2 a aproximadamente 1.0, miligramas por centimetro quadrado de superficie na qual o composto fotocromico é incorporado ou  
10 aplicado. A quantidade de material fotocromico incorporado numa composicao de revestimento pode variar entre a partir de 0.1 a 40 por cento em peso com base no peso do liquido da composicao de revestimento.

Os naftopiranos fotocromicos da presente invencao  
15 podem ser associados ao material hospedeiro por varios metodos descritos na tecnica. Veja, por exemplo, coluna 13, linhas 40 a 58 de patente norte-americana No. 5.645.767. Solucoes aquosas ou organicas do composto fotocromico podem ser utilizadas para incorporar o composto fotocromico a um material hospedeiro de  
20 polimero organico ou outro material tal como tecidos e composicao polimerica de revestimentos. Composicao polimerica de revestimentos pode ser aplicada ao substrato utilizando um processo de revestimento tal como aquele descrito na patente norte-americana No. 3.971.872, a revelacao da qual é incorporada  
25 aqui por referencia.

A aplicacao do revestimento polimerico pode ser por qualquer um dos metodos utilizados em tecnologia de revestimento tais como, por exemplo, revestimento por borrifacao, revestimento por rotacao, revestimento por espalhamento, revestimento por  
30 cortina, revestimento por imersao, fundicao ou revestimento por

rolagem e métodos utilizados na preparação de sobre-camadas, tal como o método do tipo descrito na patente norte-americana No. 4.873.029, o qual é incorporado aqui por referência. O método de aplicação selecionado também depende da espessura do revestimento

5 curado. Revestimentos tendo uma espessura que varia entre a partir de 1 a 50 microns pode ser aplicada por métodos convencionais utilizados na tecnologia de revestimento. Revestimentos com uma espessura maior do que 50 microns podem requerer uma moldagem por métodos tipicamente utilizados para

10 sobre-camadas. Uma composição de revestimento preferida é poliuretano preparada a partir de poliol(s) orgânico e um isocianato. As substâncias fotocromicas da presente invenção podem ser dissolvidas ou dispersas no interior de um componente poliol orgânico ou componente isocianato do revestimento de

15 poliuretano ou pode ser adicionado a uma mistura de componentes formadores de poliuretano.

O material hospedeiro será usualmente transparente, mas pode ser translúcido ou até mesmo opaco. O material hospedeiro precisa apenas ser "pervious" aquela porção do

20 espectro eletromagnético, a qual ativa a substância fotocromica, por exemplo, aquele comprimento de onda de luz ultravioleta (UV) que produz a forma aberta ou colorida da substância e aquela porção do espectro visível que inclui o comprimento de onda de absorção máxima da substância na sua forma UV ativada, por

25 exemplo, a forma aberta. Preferivelmente, a cor hospedeira não deveria ser de tal forma que mascare a cor da forma ativada do composto fotocromico, por exemplo, sendo a mudança de cor prontamente aparente ao observador. Tinturas compatíveis podem ser aplicadas ao material hospedeiro conforme descrito na patente

30 norte-americana No. 5.645.767 na coluna 13, linha 59 a coluna 14,

linha 3.

Mais preferivelmente, o material hospedeiro de polímero orgânico é um material sólido transparente ou oticamente claro, por exemplo, materiais adequados para aplicações óticas, tal como plano, oftálmico e lentes de contato, janelas, 5 transparências automotivas, por exemplo, para-brisas, transparências para aeronaves, folheados de plástico, películas poliméricas, etc.

Exemplos de material hospedeiro de polímero orgânico os quais podem ser utilizados com o composto fotocromico descrito aqui inclui: polímeros, por exemplo, homopolímeros e copolímeros, monômeros do bis(alil carbonato), dietileno glicol dimetaacrilato monômeros, diisopropenil benzeno monômeros, etoxilado bisfenol A dimetaacrilato monômeros, etileno glicol bismetaacrilato 15 monômeros, poli(etileno glicol) bismetaacrilato monômeros, etoxilado fenol bismetaacrilato monômeros, alcoxilado polihídrico álcool acrilato monômeros, tal como etoxilado trimetilol propano triacrilato monômeros, uretano acrilato monômeros, tal como aqueles descritos na patente norte-americana No. 5.373.033, e 20 vinilbenzeno monômeros, tal como aquele descrito na patente norte-americana No. 5.475.074 e estireno; polímeros, por exemplo, homopolímeros e copolímeros, mono- ou polifuncional, por exemplo, di- ou multi-funcional, acrilato e/ou metaacrilato monômeros, poli(C1-C12 alquila metaacrilatos), tal como poli(metil 25 metaacrilato), poli(oxialquileno)dimetaacrilato, poli(alcoxilado fenol metaacrilatos), celulose acetato, celulose triacetato, celulose acetato propionato, celulose acetato butirato, poli(vinil acetato), poli(vinil álcool), poli(vinil cloreto), poli(vinilideno cloreto), poliuretanos, politiouretanos, 30 termoplástico policarbonatos, poliesters, poli(etileno

tereftalato), poliestireno, poli(alfa metilestireno),  
copoli(estireno-metil metaacrilato), copoli(estireno-  
acrilonitrila), polivinilbutiral e polímeros, por exemplo,  
homopolímeros e copolímeros, de dialilideno pentaeritritol,  
5 parteicularmente copolímeros com poliol (alil  
carbonato) monômeros, por exemplo, dietileno glicol bis(alil  
carbonato), e acrilato monômeros, por exemplo, etil acrilato,  
butil acrilato. Exemplos adicionais de material hospedeiro de  
polímero orgânico são revelados na patente norte-americana No.  
10 5.753.146, coluna 8, linha 62 a coluna 10, linha 34, cujo  
relatório descritivo é incorporada aqui por referência.

Copolímeros transparentes e mixagens de polímeros  
transparentes também são adequados como materiais hospedeiros.  
Preferivelmente, o material hospedeiro ou substrato para a  
15 composição de revestimento fotocromica polimérica é um material  
orgânico polimerizado oticamente claro preparado a partir de uma  
resina de policarbonato termoplástico, tal como a resina de  
ligação de carbonato derivada a partir de bisfenol A e fosgeno, a  
qual é vendida sob a marca registrada LEXAN; um poliéster, tal  
20 como o material vendido sob a marca registrada, MYLAR; um poli  
(metil metaacrilato), tal como o material vendido sob a marca  
registrada, PLEXIGLAS; artigo polimerizado de um poliol (alil  
carbonato) monômero, especialmente dietileno glicol bis(alil  
carbonato), o qual monômero é vendido sob a marca registrada CR-  
25 39, e artigo polimerizado de copolímeros de um poliol (alil  
carbonato), por exemplo, dietileno glicol bis(alil carbonato),  
com outros materiais monoméricos copolimerizáveis, tal como  
copolímeros com vinil acetato, por exemplo, copolímeros de a  
partir de 80-90 por cento dietileno glicol bis(alil carbonato) e  
30 10-20 por cento de vinil acetato, parteicularmente 80-85 por cento

de bis(alil carbonato) e 15-20 por cento vinil acetato, e copolímeros com um poliuretano tendo funcionalidade terminal diacrilato, conforme descrito nas patentes norte-americanas Nos. 4.360.653 e 4.994.208; e copolímeros com alifático uretanos, a  
5 porção terminal do qual contém grupos funcionais alil ou acrilil, conforme descrito na patente norte-americana No. 5.200.483; poli(vinil acetato), polivinilbutiral, poliuretano, politiouretanos, polímeros de membros do grupo consistindo de dietileno glicol dimetaacrilato monômeros, diisopropenil benzeno  
10 monômeros, etoxilado bisfenol A dimetaacrilato monômeros, etileno glicol bismetaacrilato monômeros, poli(etileno glicol) bismetaacrilato monômeros, etoxilado fenol bismetaacrilato monômeros e etoxilado trimetilol propano triacrilato monômeros; celulose acetato, celulose propionato,  
15 celulose butirato, celulose acetato butirato, poliestireno e copolímeros de estireno com metil metaacrilato, vinil acetato e acrilonitrila.

Mais particularmente contemplada é a utilização dos naftopiranos fotocrômicos da presente invenção com monômeros de  
20 resina orgânica ótica utilizada para produzir revestimentos oticamente claros e artigo polimerizados, por exemplo, materiais adequados para aplicações óticas, tal como por exemplo lentes plano, contato e lentes oftálmicas, janelas, e transparências automotivas. Referidos artigos polimerizados oticamente claros  
25 podem ter um índice de refração que pode variar a partir de aproximadamente 1.48 a aproximadamente 1.75, por exemplo, a partir de aproximadamente 1.495 a aproximadamente 1.66.

Especificamente contemplado são artigos polimerizados de resina ótica vendidos pela PPG Industries, Inc.  
30 sob a designação CR, por exemplo, CR-307 e CR-407, e artigo

polimerizados preparados para utilização como lentes de contato duras ou maleáveis. Métodos para a produção de ambos os tipos de lentes de contato são reveladas na patente norte-americana No. 5.166.345, coluna 11, linha 52, a coluna 12, linha 52, cujo relatório descritivo é incorporada aqui por referência. Artigos polimerizados adicionalmente contemplados para utilização com os naftopiranos fotocromicos polialcoxilado da presente invenção são artigos polimerizados utilizados para formar lentes de contato maleáveis com alto conteúdo de umidade descritas na patente norte-americana No. 5.965.630 e lentes de contato para uso extenso descrita na patente norte-americana No. 5.965.631, ambas revelações as quais são incorporadas aqui por referência.

A presente invenção é mais particularmente descrita nos seguintes exemplos os quais tem como intenção apenas ilustrar, uma vez que numerosas modificações e variações aqui mencionadas serão aparentes para aqueles com especialização na técnica.

#### EXEMPLO 1

##### Etapas 1

1,2-dimetaoxibenzeno (74.5 gramas) e uma solução de 3,4-dimetaoxibenzoil cloreto (98.2 gramas) em 500 mililitros (mL) de metileno cloreto foi adicionada a um frasco de reação equipado com um funil de adição de sólido sob uma atmosfera de nitrogênio. Cloreto de alumínio anídrico sólido (71.8 gramas) foi adicionado a uma mistura de reação ocasionalmente esfriando a mistura de reação com um banho de água/gelo. A mistura de reação foi agitada em temperatura ambiente durante um período de 3 horas. A mistura resultante foi então derramada em 300 ml de uma mistura 1:1 de gelo e 1N de ácido hidrocloreico e agitada vigorosamente por um período de 15 minutos. A mistura foi

extraída duas vezes com 100 ml metileno cloreto. As camadas orgânicas foram combinadas e lavadas com 50 ml de 10 por cento em peso de hidróxido de sódio seguido por 50 ml de água. O solvente de cloreto de metileno foi removido por evaporação por rotação  
5 fornecendo um sólido amarelo. A recristalização a partir de 95 por cento etanol produziu 127 gramas de agulhas bege tendo um ponto de fusão de 146-147°C. um espectro de ressonância magnética nuclear (NMR) mostrou que o produto possui uma estrutura consistente com 3,3',4,4'-tetrametaoxibenzofenone.

## 10 Etapa 2

Potássio *t*-butoxido (55.4 gramas) e 100.0 gramas do produto a partir de Etapa 1 foi adicionado a um frasco de reação contendo 600 ml de tolueno sob uma atmosfera de nitrogênio. A mistura foi aquecida até refluxo e dimetil succinato (193  
15 gramas) foi adicionado por gotejamento durante um período de 1 hora. A mistura passou por um processo de refluxo durante um período de 5 horas e esfriada até temperatura ambiente. O precipitado resultante foi coletado por filtração a vácuo e lavada com tolueno fresco para produzir 143 gramas de um pó bege.  
20 O pó foi dissolvido em aproximadamente 200 ml de água e acidificada até um pH 2 com 4N de ácido hidrolórico. A solução acídica foi extraída cinco vezes com 50 ml de metileno cloreto. Os extratos orgânicos foram combinados e concentrados por evaporação por rotação para produzir 102 gramas de um óleo marrom  
25 espesso. Um espectro NMR mostrou que o produto desejado tem uma estrutura consistente com 4,4-di(3,4-dimetaoxifenil)-3-metaxocarbonil-3-butenóico ácido. Este material não foi purificado adicionalmente mas foi utilizado diretamente na próxima Etapa.

## Etapa 3

A meia-éster bruta a partir da Etapa 2 (100 gramas), 60 ml de anidrido acético, e 300 ml de tolueno foram adicionadas a um frasco de reação sob uma atmosfera de nitrogênio. A mistura  
5 de reação foi aquecida a 110°C por um período de 6 horas e esfriada até temperatura ambiente, e os solventes (tolueno e anidrido acético) foram removidos por evaporação por rotação. O resíduo foi dissolvido em 300 ml de metileno cloreto e 200 ml de água. Carbonato de sódio sólido foi adicionado a mistura bifásica  
10 até o borbulhar parar de ocorrer. As camadas separadas e a camada aquosa foram extraídas com duas porções de 50 ml de metileno cloreto. As camadas orgânicas foram combinadas e o solvente (metileno cloreto) foi removido por evaporação por rotação para produzir um óleo vermelho espesso. O óleo foi dissolvido em  
15 metanol aquecido e resfriado a uma temperatura de 0°C por um período de 2 horas. Os cristais resultantes foram coletados por filtração a vácuo, lavados com metanol frio para produzir 38.9 gramas de um produto tendo um ponto de fusão de 176-177°C. Um espectro de NMR mostrou que o produto possui uma estrutura  
20 consistente com 1-(3,4-dimetaoxifenil)-2-metaoxicarbonil-4-acetoxi-6,7-dimetaoxinaftaleno.

## Etapa 4

1-(3,4-dimetaoxifenil)-2-metaoxicarbonil-4-acetoxi-6,7-dimetaoxinaftaleno a partir da Etapa 3 (5 gramas), 5 ml de  
25 12M ácido hidrocloreto, e 30 ml de metanol foram combinados num frasco de reação e aquecido até refluxo durante um período de 1 hora. A mistura de reação foi esfriada e o precipitado resultante foi coletado por filtração a vácuo e lavado com metanol frio produzindo 2.1 gramas de agulhas bege tendo um ponto de fusão de  
30 213-214°C. Um espectro NMR mostrou que o produto possui uma

estrutura consistentes com 1-(3,4-dimetaoxifenil)-2-metaoxicarbonil-4-hidroxi-6,7-dimetaoxinaftaleno.

#### Etapa 5

Um frasco de reação foi carregado com 1-(3,4-dimetaoxifenil)-2-metaoxicarbonil-4-hidroxi-6,7-dimetaoxinaftaleno a partir da Etapa 4 (0.9 gramas) sob uma atmosfera de nitrogênio. Tetrahidrofurano anídrico (20 ml) foi adicionado ao frasco. A mistura de reação foi esfriada num banho de gelo seco/acetona e 9 ml de uma solução de cloreto de magnésio metil (1M em tetrahidrofurano) foi adicionada por gotejamento durante um período de 15 minutos. A mistura de reação amarela resultante foi agitada numa temperatura de 0°C por um período de 2 horas e lentamente aquecida até atingir a temperatura ambiente. A mistura de reação foi derramada numa mistura de 50 ml de gelo/água. Éter (20 mL) foi adicionada, e as camadas separadas. A camada aquosa foi extraída com duas porções de éter 20 mL, e as porções orgânicas foram combinadas e lavadas com 30 ml de água. A camada orgânica foi seca sobre sulfato de magnésio anídrico e concentrada por evaporação por rotação. O óleo resultante foi transferido para um recipiente de reação (equipado com um alçapão Dean-Stark) contendo 50 ml de tolueno no qual duas gotas de ácido sulfônico dodecilbenzeno foram adicionadas. A mistura de reação a foi aquecida até refluxo por um período de 2 horas e esfriada. O tolueno foi removido via evaporação por rotação para produzir 0.73 gramas de um sólido marrom escuro. Um espectro NMR mostrou que o produto possui uma estrutura consistente com 7,7-dimetil-5-hidroxi-2,3,9,10-tetrametaoxi-7H-benzo[C]fluoreno. Este material não foi purificado adicionalmente mas foi utilizado diretamente na próxima Etapa.

## Etapa 6

7,7-dimetil-5-hidroxi-2,3,9,10-tetrametaoxi-7H-benzo[C]fluoreno a partir da Etapa 5 (450 miligramas), 1,1-di(4-metaoxifenil)-2-propin-1-ol (345 miligramas), duas gotas de ácido sulfônico dodecilbenzeno e 15 ml de tolueno foram combinados num recipiente de reação e agitadas em temperatura ambiente durante um período de três horas e meia. A mistura de reação foi diluída com 15 ml de tolueno e 15 ml de água. A camada orgânica foi separada, seca sobre sulfato de sódio, e concentrada por evaporação por rotação. O resíduo foi cromatografado sobre uma gel de sílica utilizando clorofórmio como o purificador. Frações fotocrômicas foram coletadas, concentradas por evaporação por rotação e o sólido resultante foi recristalizado a partir de éter dietil produzindo 289 miligramas de agulhas tendo um ponto de fusão de 213-214°C. Um espectro de NMR mostrou que o produto possui uma estrutura consistente com 3,3-di(4-metaoxifenil)-6,7,10,11-tetrametaoxi-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.

## EXEMPLO 2

O processo do EXEMPLO 1 foi seguido com exceção do fato que na Etapa 6, 1-(4-morfolinofenil)-1-fenil-2-propin-1-ol foi utilizado no lugar de 1,1-di(4-dimetaoxifenil)-2-propin-1-ol. O produto resultante foi cromatografado sobre uma gel de sílica utilizando etil acetato:hexane (1:1 v/v) como o purificador. O produto desejado foi recristalizado a partir de etanol aquecido (95%) para produzir 239 miligramas de um produto tendo um ponto de fusão de 195-197°C. Um espectro de NMR mostrou que produto possui uma estrutura consistente com 3-fenil-3-(4-morfolino fenil)-6,7,10,11-tetrametaoxi-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.

## EXEMPLO 3

## Etapa 1

O processo do EXEMPLO 1 foi seguido com exceção do fato que o 1-(3,4-dimetaoxifenil)-2-metaoxicarbonil-4-acetoxi-  
5 6,7-dimetaoxinaftaleno produzido na Etapa 3 (20.0 gramas) foi adicionado a um frasco de reação contendo 150 ml de um solução de hidróxido de sódio aquoso com 10 por cento em peso e 15 ml de metanol. A mistura foi aquecida até refluxo por um período de 3 horas e esfriada. A camada aquosa foi lavada duas vezes com  
10 metileno cloreto, 50 ml cada lavagem, e as camadas orgânicas combinadas foram extraídas com 100 ml de água. As camadas aquosas foram combinadas e acidificadas para atingir um pH 2 com uma solução aquosa de 6N ácido hidrolórico. A camada aquosa foi extraída quatro vezes com 50 ml porções de metileno cloreto. As  
15 camadas de metileno cloreto foram combinadas e concentradas por evaporação por rotação. O óleo resultante foi cristalizado a partir de etanol (95%) para produzir 12.0 gramas de pó bege tendo um ponto de fusão de 223-224°C. Um espectro de NMR mostrou que o produto possui uma estrutura consistente com 1-(3,4-  
20 dimetaoxifenil)-4-hidroxi-6,7-dimetaoxi-2-naftoic ácido.

## Etapa 2

1-(3,4-dimetaoxifenil)-4-hidroxi-6,7-dimetaoxi-2-naftoic ácido a partir de Etapa 1 (6.0 gramas), 100 ml de tolueno e 20 miligramas de ácido sulfônico dodecilbenzeno foram  
25 adicionadas a um frasco de reação equipado com um alçapão Dean-Stark. A mistura resultante foi aquecida até o ponto de refluxo durante um período de 5 horas. Um precipitado sólido de coloração vermelha bem escura foi formado. Mais duas porções de ácido sulfônico dodecilbenzeno (50 miligramas e 500 miligramas) foram  
30 adicionadas a mistura de refluxo em intervalos de 3 horas. A

mistura foi esfriada e o sólido foi coletado por filtração a vácuo. Qualquer material inicial não reagido foi removido via digestão em acetonitrila fervente. A mistura foi filtrada a vácuo para produzir 4.45 gramas de um produto tendo um ponto de fusão com uma variação entre 283-288°C. Um espectro de NMR mostrou que o produto possui uma estrutura consistente com 2,3,9,10-tetrametaoxi-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoren-7-ono.

### Etapa 3

2,3,9,10-tetrametaoxi-5-hidroxi-7H-benzo[C]-fluoren-7-ono a partir da Etapa 2 (2.19 gramas) foi adicionada a um frasco de reação contendo 1,1-di(4-metaxifenil)-2-propin-1-ol (1.81 gramas) e 75 ml de clorofórmio e agitadas numa temperatura ambiente. Ácido sulfônico dodecilbenzeno (10 miligramas) foi adicionado e a mistura de reação escureceu imediatamente. Após agitação por um período de uma hora e meia, o clorofórmio foi removido por evaporação por rotação. O resíduo foi dissolvido em acetona aquecida e cristais foram formados devido ao esfriamento até 0°C. Agulhas de coloração vermelha (3.2 gramas) tendo um ponto de fusão com variação entre 249-254°C foram coletadas por filtração a vácuo. Um espectro de NMR mostrou que o produto possui uma estrutura consistente com 3,3-di(4-metaxifenil)-6,7,10,11-tetrametaoxi-13-oxo-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.

### Etapa 4

3,3-di(4-metaxifenil)-6,7,10,11-tetrametaoxi-13-oxo-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano a partir da Etapa 3 (3.0 gramas) foi adicionada a um frasco de reação seco sob uma atmosfera de nitrogênio. Tetrahidrofurano anídrico (50 mL) foi adicionado e a mistura de reação foi esfriada num banho de gelo seco/acetona. Cloreto de magnésio etil (7.2 ml de uma solução 2M

tetrahidrofurano) foi adicionada por gotejamento durante um período de uma hora, e a reação foi lentamente aquecida até atingir a temperatura ambiente. A mistura de reação foi derramada no interior de um frasco contendo 100 gramas de gelo, e esta  
5 mistura foi acidificada até atingir um pH 3 com uma solução de 6N ácido hidrolórico. As camadas foram separadas e a camada aquosa foi extraída quatro vezes com 50 ml porções de éter dietil. As camadas orgânicas foram combinadas e os solventes (éter e tetrahidrofurano) foram removidos por evaporação por rotação. O  
10 resíduo foi cromatografado sobre uma gel de sílica utilizando uma 3:1 v/v mistura de hexane e etil acetato como o purificador. As frações fotocrômicas foram coletadas, concentradas por evaporação por rotação e recristalizadas a partir de etanol (95%) produzindo 1.29 gramas do produto desejado. Um espectro de NMR mostrou que o  
15 produto possui uma estrutura consistente com 3,3-di(4-metaxifenil)-6,7,10,11-tetrametaxi-13-hidroxi-13-etil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.

#### EXEMPLO 4

##### Etapa 1

20 O processo de Etapa 1 do EXEMPLO 1 foi seguido com exceção do fato que 92.5 gramas de 1,2-dimetaxi benzeno e 89.7 gramas de cloreto de alumínio foram utilizadas. Cloreto de benzoil (84.3 gramas) foi utilizado no lugar de de 3,4-dimetaxi benzoil cloreto para produzir 147 gramas de um produto tendo um  
25 ponto de fusão de 103-105°C. Um espectro NMR mostrou que o produto possui uma estrutura consistente com 3,4-dimetaxi benzofenone.

##### Etapa 2

O processo da Etapa 2 do EXEMPLO 1 foi seguido com  
30 exceção do fato que 3,4-dimetaxibenzofenone (90 gramas) foi

utilizada no lugar de 3,3',4,4'-tetrametaoxibenzofenone, e 144.8 gramas de dimetil succinato (dissolvido em 300 ml de tolueno), 62 gramas de potássio t-butoxido, e 700 ml de tolueno foram utilizadas. Ao invés de isolar o precipitado, 300 ml de água foi  
5 adicionada a mistura de reação e agitada vigorosamente por um período de 20 minutos. As fases aquosa e orgânica foram separadas e a fase orgânica foi extraída com porções de água de 100 ml por três vezes. As camadas aquosas combinadas foram lavadas com porções de clorofórmio de 50 ml por três vezes. A camada aquosa  
10 foi acidificada até atingir um pH 2 com 6N ácido hidrolórico e um precipitado foi formado. A camada aquosa foi extraída com três porções de clorofórmio de 100 mL. Os extratos orgânicos foram combinados e concentrados por evaporação por rotação. Um espectro de NMR do óleo resultante mostrou que o produto possui estruturas  
15 consistentes com a mistura de (*E* e *Z*) 4-(3,4-dimetaoxifenil)-4-fenil-3-metaoxicarbonil-3-butenóico ácidos.

#### Etapa 3

O processo do EXEMPLO 1, Etapa 3, foi seguido utilizando o óleo contendo (*E* e *Z*) 4-(3,4-dimetaoxifenil)-4-  
20 fenil-3-metaoxicarbonil-3-butenóico ácidos (8.6 gramas) a partir da Etapa 2, a qual foi adicionada a um frasco de reação contendo anidrido acético (5 mL) e tolueno (50 mL). Um espectro de NMR mostrou que o produto sólido recuperado possui estruturas consistentes com a mistura de 1-(3,4-dimetaoxifenil)-2-  
25 metaoxicarbonil-4-acetoxinaftaleno e 1-fenil-2-metaoxicarbonil-4-acetoxi-6,7-dimetaoxinaftaleno. A mistura do produto foi utilizada sem purificações adicionais nas reações subsequentes.

#### Etapa 4

O processo do EXEMPLO 1, Etapa 4 foi seguido com  
30 exceção do fato que a mistura de 1-(3,4-dimetaoxifenil)-2-

metaoxicarbonil-4-acetoxinaftaleno e 1-fenil-2-metaoxicarbonil-4-acetoxi-6,7-dimetaoxinaftaleno a partir da Etapa 3 foi utilizada. O produto foi purificado por filtração através de um "plug" de sílica utilizando uma mistura de 2:1 de hexane e etil acetato  
5 como o purificador. A concentração do material filtrado por evaporação por rotação produziu 3.3 gramas de um sólido bege. Um espectro de NMR mostrou que o produto possui estruturas consistentes com a mistura de 1-(3,4-dimetaoxifenil)-2-metaoxicarbonil-4-hidroxinaftaleno e 1-fenil-2-metaoxicarbonil-4-  
10 hidroxi-6,7-dimetaoxinaftaleno.

#### Etapa 5

O processo do EXEMPLO 1, Etapa 5 foi seguido com exceção do fato que a mistura de 1-(3,4-dimetaoxifenil)-2-metaoxicarbonil-4-hidroxinaftaleno e 1-fenil-2-metaoxicarbonil-4-  
15 hidroxi-6,7-dimetaoxinaftaleno (2.8 gramas) a partir de Etapa 4 foi utilizada e 41 ml de uma solução de 1M cloreto de magnésio etil no tetrahidrofurano foi utilizada. Para a ciclização, 100 ml de tolueno e 100 miligramas de ácido sulfônico dodecilbenzeno foi utilizada. Um espectro NMR mostrou que o produto recuperado  
20 possui estrutura consistente com a mistura de 7,7-dimetil-2,3 - dimetaoxi-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoreno e 7,7-dimetil-9,10-dimetaoxi-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoreno. Este material não foi purificado adicionalmente mas foi utilizado diretamente na próxima Etapa como uma solução no tolueno.

#### 25 Etapa 6

O processo do EXEMPLO 1, Etapa 6 foi seguido com exceção do fato que a mistura do produto da Etapa 5 anterior e 2.1 gramas de 1,1-di(4-metaoxifenil)-2-propin-1-ol foram utilizadas. Os dois produtos resultantes foram separados por  
30 cromatografia sobre uma gel de sílica utilizando uma mistura de

3:1 de hexano e etil acetato como um purificador. A concentração das respectivas frações seguido por recristalização a partir de etanol (95%) produziu 336 miligramas de um primeiro produto tendo um ponto de fusão de 225-228° C e 192 miligramas de um segundo  
5 produto tendo a ponto de fusão de 160-162°C. Um espectro de NMR mostrou que o primeiro produto (desejado) possui uma estrutura consistente com a do produto desejado, 3,3-di(4-metaoxifenil)-6,7-dimetoxi-13,13-dimetil-3H-13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano e que o segundo produto possui uma estrutura consistente com  
10 3,3-di(4-metaoxifenil)-10,11-dimetoxi-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.

#### EXEMPLO 5

O processo do EXEMPLO 3 foi seguido com exceção pelo fato que na Etapa 1 do EXEMPLO 3, 6.75 gramas da mistura do  
15 produto a partir do EXEMPLO 4, Etapa 3 (1-(3,4-dimetaoxifenil)-2-metaoxicarbonil-4-acetoxinaftaleno e 1-fenil-2-metaoxicarbonil-4-acetoxi-6,7-dimetaoxinaftaleno) foram utilizadas. Na Etapa 2 do EXEMPLO 3, 500 miligramas de ácido sulfônico dodecilbenzeno e 150 ml de xilênio (no lugar de tolueno) foram utilizadas. A mistura  
20 de indanono, 2.8 gramas como um sólido vermelho, foi coletado por filtração a vácuo. Como na Etapa 4 do EXEMPLO 3, a mistura bruta de isômeros a partir da Etapa 3 (2.7 gramas) e 6.6 ml de cloreto de magnésio etil como uma solução de 2M em tetrahidrofurano foi utilizada. O produto bruto foi purificado por cromatografia sobre  
25 uma gel de sílica utilizando uma mistura de 2:1 de hexano e etil acetato como um purificador, produzindo 172 miligramas de um primeiro produto tendo um ponto de fusão com uma variação entre 220-222°C e 371 miligramas de um segundo produto tendo um ponto de fusão de 154-157°C. Um espectro de NMR mostrou que o primeiro

produto (desejado) possui uma estrutura consistente com 3,3-di(4-metaoxifenil)-6,7-dimetaoxi-13-hidroxi-13-etil-3H-13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. Um espectro de NMR mostrou que o segundo produto recuperado possuía uma estrutura consistente com 3,3-di(4-metaoxifenil)-10,11-dimetaoxi-13-hidroxi-13-etil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. O segundo produto foi isolado e utilizado como EXEMPLO COMPARATIVO 3 descrito a partir daqui.

#### EXEMPLO 6

O processo do EXEMPLO 1 foi seguido com exceção do fato que na Etapa 5 do EXEMPLO 1, o frasco de reação foi carregado com 1-(3,4-dimetaoxifenil)-2-metaoxicarbonil-4-hidroxi-6,7-dimetaoxinaftaleno (2.5 gramas) sob uma atmosfera de nitrogênio e 15 ml de tetrahidrofurano anídrico foi adicionado ao frasco. A mistura de reação foi esfriada num banho de gelo e 15 ml de cloreto de magnésio etil (2M no tetrahidrofurano) foi adicionado por gotejamento durante um período de 30 minutos. A mistura de reação amarela resultante foi agitada numa temperatura de 0°C durante um período de 1 hora, e um adicional de cloreto de magnésio etil 10 ml foi adicionado. A mistura de reação foi lentamente aquecida até a temperatura ambiente e agitada durante a noite. A mistura de reação foi esfriada até a temperatura de 0°C, foi adicionado 10 ml de cloreto de magnésio etil, e a mistura de reação foi agitada em temperatura ambiente por 24 horas. A mistura de reação foi cuidadosamente derramada no interior de um bquer contendo 50 ml de uma mistura de gelo/água. Éter (20mL) foi adicionado e as camadas separadas. A camada aquosa foi extraída com quatro porções de éter 50 mL. Os extratos orgânicos foram combinados e lavados com 40 ml de água. A camada orgânica foi seca sobre sulfato de magnésio anídrico e então concentrado por evaporação por rotação. O óleo amarelo resultante

(1.9 gramas) foi transferido para um recipiente de reação (equipado com um alçapão Dean-Stark) contendo 30 ml de tolueno no qual duas gotas de ácido sulfônico dodecilbenzeno foram adicionadas. A mistura de reação foi aquecida até refluxo por um  
5 período de 2 horas, esfriada, e o solvente tolueno removido por evaporação por rotação. O sólido marrom escuro resultante foi cromatografado sobre uma gel de sílica utilizando uma mistura de 1:1 de hexano/etil acetato como o purificador para proporcionar 506 miligramas de um produto superior. Um espectro de NMR mostrou  
10 que o produto possui uma estrutura consistente com 7,7-dietil-5-hidroxi-2,3,9,10-tetrametaoxi-7H-benzo[C]fluoreno.

#### Etapa 2

7,7-dietil-5-hidroxi-2,3,9,10-tetrametaoxi-7H-benzo [C]-fluoreno a partir da Etapa 1 (200 miligramas), 4,4'-  
15 dimetaoxifenil álcool propargil (250 miligramas), duas gotas de ácido sulfônico dodecilbenzeno e 20 ml de clorofórmio foram combinados num recipiente de reação e agitados em temperatura ambiente por um período de 18 horas. A mistura de reação foi concentrada por evaporação por rotação e o resíduo foi  
20 cromatografado sobre uma gel de sílica utilizando uma mistura de 1:1 de hexano:etil acetato como o purificador. Frações fotocromáticas foram coletadas, concentradas por evaporação por rotação e o sólido resultante recristalizado a partir de etanol (95%) produzindo 107 mg de agulhas tendo a ponto de fusão com uma  
25 variação entre 178-181°C. Um espectro de NMR mostrou que o produto possui uma estrutura consistente com 3,3-di(4-metaoxifenil)-6,7,10,11-tetrametaoxi-13,13-dietil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.

## EXEMPLO 7

## Etapa 1

Metaóxido de sódio (6.65 gramas) foi pesado no interior de um frasco de reação seco sob uma atmosfera de nitrogênio. Metanol (200 mL) foi adicionado. A solução de 3,4-dimetaoxibenzaldeído (19 gramas) e 3-benzoil metil propionato (21.5 gramas) em 200 ml de metanol foi adicionada por gotejamento a mistura de reação via uma seringa, sendo agitada. Agitação foi continuada em temperatura ambiente, durante a noite. Metanol foi removido a partir da mistura de reação por evaporação por rotação. O óleo residual foi dissolvido em 0.5 L de água e a solução básica resultante foi extraída com hexanos (200 mL). A camada aquosa foi acidificada com ácido hidrocloreto concentrado até atingir um pH de menos que 2 e extraída três vezes, com porções de éter etil de 200 mL. As camadas orgânicas foram combinadas, lavadas com salmoura (200 mL) e secas sobre sulfato de sódio anídrico. A remoção do solvente por evaporação por rotação produziu 36.5 gramas de um óleo amarelo claro contendo 3-benzoil-4-(3,4-dimetaoxifenil)-3-butenóico ácido o qual foi utilizado diretamente na próxima Etapa.

## Etapa 2

3-benzoil-4-(3,4-dimetaoxifenil)-3-butenóico ácido (15 gramas) a partir da Etapa 1 foi colocado no interior de um frasco de reação e 150 ml de anidrido acético foi adicionado. A mistura de reação foi aquecida e mantida numa temperatura de 125°C durante a noite. Anidrido acético foi então removido a vácuo, e um residual sólido e escuro foi recristalizado a partir de etil acetato para produzir 6.6 gramas de um sólido amarelo claro. O espectro de NMR mostrou um único produto que tinha uma estrutura consistente com 1-acetoxi-3-benzoil-6,7-

dimetaoxinafataleno. O líquido de origem a partir de  
recristalização foi purificado por cromatografia de coluna  
utilizando uma mistura de hexanos/etil acetato/metileno cloreto  
numa razão de volume de 5/1/4 como o purificador para produzir  
5 7.4 gramas adicionais do produto.

#### Etapa 3

1-acetoxi-3-benzoil-6,7-dimetaoxinafataleno (6.6  
gramas) a partir da Etapa 2 foi adicionada a um frasco de reação  
contendo uma mistura de 100 ml de metanol e 20 ml de 37 % ácido  
10 hidrocloreto aquoso. A mistura de reação foi aquecida até uma  
temperatura de 70°C e agitada por um período de 1.5 horas.  
Metanol foi removido por evaporação por rotação, e a mistura  
residual foi dissolvida em éter etil. A camada orgânica foi  
separada. A camada aquosa foi saturada com cloreto de sódio e  
15 extraída com etil acetato. As fases orgânicas combinadas foram  
lavadas com salmoura e secas sobre sulfato de magnésio anídrico.  
Os solventes foram removidos para produzir 4.75 gramas de um  
sólido amarelo, 3-benzoil-6,7-dimetaoxi-1-naftol.

#### Etapa 4

20 3-benzoil-6,7-dimetaoxi-1-naftol (2.5 gramas) a  
partir da Etapa 3 foi adicionado a um frasco contendo 80 ml de  
tetrahydrofurano anídrico e agitado sob uma atmosfera de  
nitrogênio e esfriado até -78°C. Fenil lítio (14 ml de 1.8 M  
solução em ciclohexano/éter, 70/30 ) foi adicionada por  
25 gotejamento a mistura de reação durante um período de 10 minutos.  
A mistura de reação foi deixada em aquecimento até atingir  
temperatura ambiente durante a noite. Foi então abafada com água,  
acidificada com 2N ácido hidrocloreto aquoso até atingir um pH  
menor que 3, e extraída com etil éter. A fase orgânica foi lavada  
30 com salmoura e seca sobre sulfato de sódio anídrico. Os solventes

foram parcialmente removidos por evaporação por rotação para fornecer um óleo que foi triturado com metileno cloreto para produzir 2.5 gramas de um sólido amarelo claro, 6,7-dimetoxi-3-difenilhidroximetil-1-naftol.

#### 5 Etapa 5

6,7-dimetoxi-3-difenilhidroximetil-1-naftol (1.0 gramas) a partir da Etapa 4 foi pesado no interior de um frasco de reação sob uma atmosfera de nitrogênio, 85% ácido fosfórico (15 mL) foi adicionado e agitado vigorosamente. A mistura de reação foi aquecida até 95-100°C. Depois de 3 horas, a mistura de reação foi esfriada até temperatura ambiente e derramada em 250 ml de água e agitada vigorosamente durante um período de 10 minutos. Um sólido branco foi precipitado para fora desta solução aquosa. O sólido foi filtrado e lavado com quantidades de água repetidamente, e secas a vácuo para se conseguir 0.9 gramas do produto. Um espectro de NMR mostrou que o produto possui uma estrutura consistente com 2,3-dimetoxi-5-hidroxi-7H-7-fenil-benzo[C]-fluoreno. Este material não foi purificado adicionalmente mas foi utilizado diretamente na próxima Etapa.

#### 20 Etapa 6

2,3-dimetoxi-5-hidroxi-7H-7-fenil-benzo[C]-fluoreno e a partir da Etapa 5 (0.40 gramas), 1,1-di(4-metoxifenil-2-propin-1-ol (0.32 gramas), ácido sulfônico dodecilbenzeno (aproximadamente 10 miligramas), e 40 ml de tolueno foram combinados num recipiente de reação e agitadas em temperatura ambiente por um período de 2 horas. O solvente foi removido por evaporação por rotação. O sólido marrom - preto resultante foi purificado por cromatografia de coluna produzindo 0.55 gramas de produto tendo um ponto de fusão de 174°C. Análise de NMR mostrou que o produto possui uma estrutura consistente com 3,3-di(4-

metaoxifenil)-6,7-dimetoxi-13-fenil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto  
[1,2-b]pirano.

#### EXEMPLO 8

O processo da Etapa 6, EXEMPLO 7 foi seguido com  
exceção do fato que 0.5 miligramas de 2,3-dimetoxi-5-hidroxi-7H-  
7-fenil-benzo[C]-fluoreno e aproximadamente 20 miligramas de  
ácido sulfônico dodecilbenzeno foram utilizadas. Também, 1-(4-  
metaoxifenil)-1-(4-morfolinofenil)-2-propin-1-ol (0.44 gramas)  
foi utilizada ao invés de 1,1-di(4-metaoxifenil)-2-propin-1-ol e  
metileno cloreto (40 mL) foi utilizado ao invés de tolueno. Os  
reagentes foram combinados num recipiente de reação e agitados em  
temperatura ambiente por um período de 4 horas. O solvente foi  
removido por evaporação por rotação. O sólido marrom - preto  
resultante foi purificado por cromatografia de coluna produzindo  
0.70 gramas tendo um ponto de fusão de 178°C. Análise de NMR  
mostrou que o produto possui uma estrutura consistente com 3-(4-  
metaoxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-6,7-dimetoxi-13-fenil-3H,13H-  
indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.

#### EXEMPLO 9

##### Etapa 1

1-fenil-2-metoxycarbonil-4-hidroxi-6,7-dimetoxinaf-  
taleno (5.0 gramas) a partir da Etapa 4 do EXEMPLO 4 foi pesado  
no interior de um frasco de reação sob uma atmosfera de  
nitrogênio e 150 ml de tetrahydrofurano anídrico (THF) foi  
adicionado. Cloreto de magnésio etil (25 ml de 3.0 M em THF) foi  
adicionado a mistura de reação durante um período de 15 minutos.  
A mistura de reação foi agitada durante a noite e então derramada  
em 400 ml de água. O pH da solução resultante foi ajustado até  
atingir um pH de aproximadamente 5 com 10 por cento em peso de  
ácido hidrolórico aquoso. A extração foi realizada com

clorofórmio (três vezes com 200 mL). As camadas orgânicas foram combinadas, lavadas com solução aquosa saturada NaCl (300 mL) e seca sobre sulfato de sódio anídrico. A remoção do solvente por evaporação por rotação produziu 5.2 gramas de sólido marrom claro. Um espectro de NMR mostrou que o produto possui uma estrutura consistente com 1-fenil-2-(dimetilhidroximetil)-4-hidroxi-6,7-dimetaoxinafataleno. Este material não foi purificado adicionalmente mas foi utilizado diretamente na próxima Etapa.

#### Etapa 2

O produto a partir da Etapa 1 (1-fenil-2-(dimetilhidroximetil)-4-hidroxi-6,7-dimetaoxinaftaleno, (5.1 gramas) foi colocado num frasco de reação equipado com um alçapão Dean-Stark e 150 ml de tolueno foi adicionado. A mistura de reação foi agitada sob uma atmosfera de nitrogênio e ácido sulfônico dodecilbenzeno (about 50 miligramas) foi adicionado. A mistura de reação foi aquecida até a temperatura de refluxo durante um período de 2 horas e esfriado até atingir temperatura ambiente. A remoção do solvente foi feita por evaporação por rotação para a obtenção de 5.0 gramas de um sólido escuro e oleoso o qual espumava quando seco a vácuo. Um espectro de NMR mostrou que o produto possui uma estrutura consistente com 2,3-dimetaoxi-5-hidroxi-7,7-dimetil-7[H]benzo[C]-fluoreno. Este material não foi purificado adicionalmente mas foi utilizado diretamente na próxima Etapa.

#### Etapa 3

O processo da Etapa 6, EXEMPLO 7 foi seguido com exceção do fato que 2.5 gramas de 2,3-dimetaoxi-5-hidroxi-7,7-dimetil-7[H]benzo[C]-fluoreno, aproximadamente 40 miligramas de ácido sulfônico dodecilbenzeno, e 75 ml de tolueno foram utilizadas. Também, 1-(4-metaoxifenil)-1-(4-morfolinofenil)-2-

propin-1-ol (2.5 gramas) foi utilizado ao invés de de 1,1-di(4-metaoxifenil)-2-propin-1-ol. Os reagentes foram combinados no interior de um recipiente de reação e agitados em temperatura ambiente por um período de 3 horas. O solvente foi removido por  
 5 evaporação por rotação. O sólido marrom - preto resultante foi purificado por cromatografia de coluna, e subsequentemente, recristalizado a partir de metanol produzindo 3.5 gramas de produto tendo um ponto de fusão de 168°C. Análise de NMR mostrou que o produto possui uma estrutura consistente com 3-(4-  
 10 metaoxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-6,7-dimetoxi-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.

#### EXEMPLO 10

O processo da Etapa 6, EXEMPLO 7 foi seguido com exceção do fato que 0.8 gramas de 2,3-dimetoxi-5-hidroxi-7,7-dimetil-7[H]benzo[C]-fluoreno, aproximadamente 20 miligramas de  
 15 ácido sulfônico dodecilbenzeno e 75 ml cada de clorofórmio e tolueno foram utilizadas. Também, 1-(4-metaoxifenil)-1-(4-dimetilaminofenil)-2-propin-1-ol (0.7 gramas) foi utilizada ao invés de de 1,1-di(4-metaoxifenil)-2-propin-1-ol. Os reagentes  
 20 foram combinados num recipiente de reação e agitados em temperatura ambiente por um período de duas horas e meia. O solvente foi removido por evaporação por rotação. O sólido marrom - preto resultante foi purificado por recristalização a partir de metanol produzindo 1.1 gramas de produto tendo um ponto de fusão  
 25 de 198°C. Análise de NMR mostrou que o produto possui uma estrutura consistente com 3-(4-metaoxifenil)-3-(4-dimetilaminofenil)-6,7-dimetoxi-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.

## EXEMPLO 11

## Etapa 1

Metaóxido de sódio (15.2 gramas) foi pesado no interior de um frasco de reação. Metanol (100 mL) foi adicionado e uma atmosfera de nitrogênio foi estabelecida. A mistura de 2,3,4-trimetáoxibenzaldeído (50 gramas) e 3-benzoil metil propionato (50 gramas) em 150 ml de metanol foi adicionada a mistura de reação por agitação durante um período de 90 minutos. Depois de agitação adicional por um período de 2 horas, a mistura de reação foi derramada em 600 ml de água. A mistura de reação foi extraída com 250 ml de éter totalizando quatro vezes. O pH da solução aquosa foi ajustado até aproximadamente 5 utilizando ácido hidrocloreto concentrado. Um óleo amarelado foi obtido. Foi extraído três vezes com porções de 200 ml metileno cloreto. As camadas orgânicas foram combinadas, lavadas com solução aquosa saturada NaCl (300 mL) e seca sobre sulfato de sódio anídrico. A remoção do solvente por evaporação por rotação produziu 90 gramas de um óleo amarelo claro. Um espectro de uma ressonância magnética nuclear (NMR) mostrou que o produto possui uma estrutura consistente com 3-benzoil-4-(2,3,4-trimetáoxifenil)-3-butenóico ácido. Este material não foi purificado adicionalmente mas foi utilizado diretamente na próxima Etapa.

## Etapa 2

3-benzoil-4-(2,3,4-trimetáoxifenil)-3-butenóico ácido (47 gramas) a partir da Etapa 1 foi colocado num frasco de reação e 200 ml de anidrido acético e 8.4 gramas de acetato de sódio foram adicionados. A mistura de reação foi aquecida até temperatura de refluxo durante um período de 2 horas e esfriado até temperatura ambiente. O solvente (anidrido acético) foi removido por evaporação por rotação. O resíduo resultante foi

dissolvido em 400 ml de metileno cloreto e 400 ml de água foi adicionada. Carbonato de sódio sólido foi adicionado a mistura bifásica até que o borbulhar cessasse. A camada separada e a camada aquosa foi extraída com duas porções de 100 ml de metileno cloreto. As camadas orgânicas foram combinadas, lavadas com uma solução saturada de NaCl (300 mL) e seca sobre sulfato de sódio anídrico. O solvente (metileno cloreto) foi removido por evaporação por rotação para produzir um óleo vermelho. Um espectro de NMR mostrou que o produto possui uma estrutura consistente com 2-benzoil-4-acetoxi-6,7,8-trimetaxinanaftaleno. Este material não foi purificado adicionalmente mas foi utilizado diretamente na próxima Etapa.

### Etapa 3

2-Benzoil-4-acetoxi-6,7,8-trimetaxinanaftaleno (45 gramas) a partir da Etapa 2 e 250 ml de metanol foram combinados num frasco de reação. A mistura de 100 gramas de 50 por cento em peso de solução aquosa NaOH e 200 ml de água foi adicionada ao frasco de reação e a mistura resultante foi aquecida até refluxo durante um período de 2 horas. A mistura de reação foi esfriada e então derramada em 500 ml de água. O pH da camada aquosa foi ajustado para atingir um pH de aproximadamente 5 com ácido hidrocloreto concentrado. A extração foi feita com três porções de 300 ml de clorofórmio. As camadas orgânicas foram combinadas, lavadas com uma solução saturada de NaCl (300 mL) e seca sobre sulfato de sódio anídrico. O solvente (clorofórmio) foi removido por evaporação por rotação para produzir um sólido vermelho - amarronzado e oleoso. Um espectro de NMR mostrou que o produto possui uma estrutura consistente com 2-benzoil-4-hidroxi-6,7,8-trimetaxinanaftaleno. Este material não foi purificado adicionalmente mas foi utilizado diretamente na próxima Etapa.

## Etapa 4

2-benzoil-4-hidroxi-6,7,8-trimetaoxinanaftaleno (9.9 gramas) a partir da Etapa 3 foi adicionado a um frasco de reação contendo 100 ml de tetrahidrofurano anídrico e agitado sob uma atmosfera de nitrogênio em temperatura ambiente. Fenil lítio (50 ml de uma solução de éter 1.8 M ) foi adicionada por gotejamento a mistura de reação por agitação durante um período de 30 minutes. Depois de agitação por um período adicional de 2 horas em temperatura ambiente, a mistura de reação foi derramada em 500 ml de água. O pH da camada aquosa foi ajustado para atingir um pH de aproximadamente 5 com ácido hidrolórico concentrado. A extração foi feita com três porções de 200 ml de etil acetato. As camadas orgânicas foram combinadas, lavadas com uma solução saturada de NaCl (300 mL) e seca sobre sulfato de sódio anídrico. O solvente (etil acetato) foi removido por evaporação por rotação para produzir 12.0 gramas de um óleo amarronzado. Um espectro de NMR mostrou que o produto possui uma estrutura consistente com 2-(difenilhidroximetil)-4-hidroxi-6,7,8-trimetaoxi-naftaleno. Este material não foi purificado adicionalmente mas foi utilizado diretamente na próxima Etapa.

## Etapa 5

2-(difenilhidroximetil)-4-hidroxi-6,7,8-trimetaoxi-naftaleno (10.0 gramas) a partir da Etapa 4 foi pesado num frasco de reação sob uma atmosfera de nitrogênio e 80 ml de 85% ácido fosfórico foi adicionada seguido por agitação vigorosa. A mistura de reação foi aquecida até 110-120°C. Depois de 2 horas, a mistura de reação foi esfriada até temperatura ambiente e derramada em 250 ml de água e agitada vigorosamente por 10 minutos. Um sólido cinza e oleoso foi precipitado para fora da solução aquosa. A extração foi feita com três porções de 200 ml

de clorofórmio. As camadas orgânicas foram combinadas, lavadas com uma solução saturada de bicarbonato de sódio aquoso (300 mL), solução saturada NaCl (300 mL) e seca sobre sulfato de sódio anídrico. O solvente (clorofórmio) foi removido por evaporação por rotação para produzir um sólido oleoso cinza. Um espectro de ressonância magnética nuclear NMR mostrou que o produto possui uma estrutura consistente com 1,2,3-trimetaoxi-5-hidroxi-7H-7-fenilbenzo[C]-fluoreno. Este material não foi purificado adicionalmente mas foi utilizado diretamente na próxima Etapa.

#### 10 Etapa 6

1,2,3-trimetaoxi-5-hidroxi-7,7-dimetil-7[H]benzo[C]-fluoreno (1.75 gramas) a partir da Etapa 5, 1.2 gramas de 1,1-di(4-metaoxifenil-2-propin-1-ol, ácido sulfônico dodecilbenzeno (about 20 miligramas), e 125 ml de metileno cloreto foram combinados num recipiente de reação e agitados em temperatura ambiente durante a noite. O solvente foi removido por evaporação por rotação. O sólido escuro resultante foi purificado por cromatografia de coluna, e subsequentemente, recristalizado a partir de metanol produzindo 0.84 gramas de um produto tendo um ponto de fusão de 192°C. Análise de NMR mostrou que o produto possui uma estrutura consistente com 3,3-di(4-metaoxifenil)-6,7,8-trimetaoxi-13-fenil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.

#### EXEMPLO 12

O processo do EXEMPLO 3 foi seguido com exceção do seguinte: na Etapa 3, 3,3-di-(4-metaoxifenil)-6,7,10,11-tetrametoxi-13-oxo-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano (1 grama), 3-(4-metaoxi)-3-(4-morfolino)-2-propin-1-ol (1.3 gramas) e 80 ml de clorofórmio foram utilizadas; na Etapa 4, 3-(4-metaoxi)-3-(4-morfolino)-6,7,10,11-tetrametaoxi-13-oxo-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano (1 grama), e cloreto de magnésio

etil (10 ml de a 2M solução), e 25 ml de THF foram utilizadas. O produto resultante foi cromatografado sobre uma gel de sílica utilizando 2:1 hexanos/etil acetato como o purificador seguido por recristalização a partir de metanol para proporcionar 608 mg de um produto tendo um ponto de fusão de 182-184°C. Um espectro de NMR mostrou que o produto possui uma estrutura consistente com 3-(4-metaxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-6,7,10,11-tetrametaxi-13-hidroxi-13-etil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.

#### EXEMPLO 13

O processo do EXEMPLO 3 foi utilizado com exceção do seguinte: na Etapa 3, 3,3-di-(4-metaxifenil)-6,7,10,11-tetrametoxi-13-oxo-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,-b]pirano (6.43 gramas), 3-(4-metaxi)-3-(4-morfolino)-2-propin-1-ol (3.9 gramas) e 200 ml de clorofórmio foram utilizadas; na Etapa 4, 3-(4-metaxi)-3-(4-morfolino)-6,7,10,11-tetrametaxi-13-oxo-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano (3 gramas), butil lítio (5.2 ml de uma 1.4 M solução em THF), e 100 ml de THF foram utilizadas. O produto resultante foi cromatografado sobre uma gel de sílica utilizando 1:1 hexanos/etilacetato como o purificador seguido por recristalização a partir de acetonitrila para proporcionar 708 mg de um produto tendo um ponto de fusão de 251-252°C. Um espectro de NMR mostrou que o produto possui uma estrutura consistente com 3-(4-metaxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-6,7,10,11-tetrametaxi-13-hidroxi-13-butyl-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.

#### EXEMPLO 14

##### ETAPA 1

O processo da Etapa 1, EXEMPLO 4 foi seguido com exceção do fato que 292 gramas de 1,2-dimetaxi benzeno, 297 gramas de benzoil cloreto, e 281 gramas de cloreto de alumínio foram utilizadas para produzir 490 gramas de 3,4-dimetaxi

benzofeno.

## ETAPA 2

O processo da Etapa 2, EXEMPLO 4 foi seguido com exceção do fato que 490 gramas de 3,4-dimetaoxibenzofenone e 354 gramas de dimetil succinato foram dissolvidos em tolueno (2500 mL) numa temperatura de ~45°C, e 248 gramas de potássio-t-butoxide foi adicionada por porções mantendo a temperatura de ~45°C. Depois de uma agitação durante um período de 12 horas, a mistura foi derramada em 5000 ml de água e vigorosamente agitada por um período de 20 minutos. As fases aquosa e orgânica foram separadas e a fase orgânica foi extraída com porções de 500 ml de água duas vezes. As frações aquosas combinadas foram acidificadas até atingir um pH 2 com 6N ácido hidrolórico e 1000 ml de tolueno foi adicionado. A mistura foi agitada, e a camada de tolueno separada. O extrato de tolueno foi concentrado por evaporação por rotação para produzir 500 gramas de um óleo. Um espectro de NMR mostrou que o produto possui estruturas consistentes com a mistura de (E e Z) 4-(3,4-dimetaoxifenil)-4-fenil-3-metaoxicarbonil-3-butenóico ácidos, mas são fortemente enriquecidas no isômero E.

## ETAPA 3

O óleo isolado a partir da Etapa 2 foi aquecido até o ponto de refluxo em 2.1 L de anidrido acético sob uma atmosfera de nitrogênio. A mistura de reação foi esfriada e o anidrido acético foi removido por evaporação por rotação para produzir uma goma espessa, a qual solidificou uma vez que foi deixada imóvel. O sólido foi dissolvido em metanol fervente (3 L) e permitido seu esfriamento durante a noite. Os cristais que se formaram foram coletados por filtração a vácuo, lavados com metanol e então secos a ar. Um espectro de NMR mostrou que os cristais (249

gramas) possuem uma estrutura consistente com 1-fenil-2-metaoxicarbonil-4-acetoxi-6,7-dimetaoxinaftaleno. O isômero 1-(3,4-dimetaoxifenil)-2-metaoxicarbonil-4-acetoxinaftaleno permaneceu no material filtrado como uma mistura com 1-fenil-2-metaoxicarbonil-4-acetoxi-6,7-dimetaoxinaftaleno.

#### ETAPA 4

1-Fenil-2-metaoxicarbonil-4-acetoxi-6,7-dimetaoxinaftaleno (66.4 gramas) a partir da Etapa 3, 500 ml de uma solução de hidróxido de sódio aquosa de 10 por cento em peso e 50 ml de metanol foram adicionadas num frasco de reação e aquecido até o ponto de refluxo durante um período de 3 horas e então esfriado até a temperatura ambiente. A mistura de reação foi derramada por sobre uma solução aquosa de mistura de 4N ácido hidrocloreto /gelo (~400 mL). Um precipitado branco foi formado e foi coletado por filtração a vácuo, lavado com água e foi seco a ar. Recristalização a partir de etanol (95 weight por cento) forneceu 57 gramas de 1-fenil-4-hidroxi-6,7-dimetaoxi-2-naftoico ácido.

#### ETAPA 5

1-Fenil-4-hidroxi-6,7-dimetaoxi-2-naftoic ácido, (55 gramas) a partir da Etapa 4, e ácido sulfônico dodecilbenzeno (1 grama) foram adicionados a um frasco de reação contendo 1 litro de xilênio e aquecido até o ponto de refluxo durante um período de 36 horas. A reação foi esfriada e o precipitado vermelho resultante foi coletado por filtração a vácuo e lavado com tolueno. O sólido vermelho foi seco a ar produzindo 48.1 gramas de produto. Um espectro de NMR mostrou que o produto possui uma estrutura consistente com 2,3-dimetaoxi-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoren-7-one.

#### ETAPA 6

O processo do EXEMPLO 3, Etapa 3 foi seguido com

exceção do fato que 2,3-dimetaxi-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoren-7-one (13.5 gramas) a partir da Etapa 5 acima foi utilizado ao invés de 2,3,9,10-tetrametaxi-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoren-7-one e 8 gramas de 1-(4-morfolinofenil)-1-fenil-2-propin-1-ol foi utilizada no lugar de 1,1-di(4-metaxifenil)-2-propin-1-ol, e 250 ml de clorofórmio foram utilizados. Agulhas vermelhas (5 gramas) tendo espectro de NMR consistente com 3-(4-morfolinofenil)-3-fenil-6,7-dimetaxi-13-oxo-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano foram isolados por filtragem a partir de poucos ml de acetona fria.

#### ETAPA 7

3-(4-morfolinofenil)-3-fenil-6,7-dimetaxi-13-oxo-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano (5 gramas) a partir da Etapa 6 foi adicionada a um frasco de reação contendo THF (100 mL). Sob uma atmosfera de nitrogênio numa temperatura de 0° C, um excesso de cloreto de magnésio etil (20 ml de uma 2 M solução em THF) foi adicionado ao frasco de reação. A reação resultante foi agitada numa temperatura de 0° C durante um período de 30 minutos e então aquecido até temperatura ambiente. A mistura de reação foi derramada sobre 200 ml água gelada e então acidificada até atingir um pH 3 com uma solução aquosa de 2N ácido hidrolórico. Dietiléter (100 mL) foi adicionado e a fase orgânica separada. Os solventes foram removidos por evaporação por rotação e o óleo resultante foi cromatografado sobre uma coluna de gel de sílica utilizando hexane:etil acetato (2:1) como o purificador. As frações fotocrômicas foram concentradas e o resíduo cristalizado a partir de metanol forneceu 2 gramas de um sólido branco (m.p. 208-209°C ) Um espectro de NMR mostrou que o produto possui uma estrutura consistente com 3-(4-morfolinofenil)-3-fenil-6,7-dimetaxi-13-hidroxi-13-etil-3H,13H-indeno[2,1,-f]nafto[1,2-

b]pirano.

#### EXEMPLO 15

O procedimento do EXEMPLO 14 foi seguido com exceção do fato que na Etapa 6 1-di(4-metaoxifenil)-2-propin-1-ol foi utilizada no lugar de 1-(4-morfolino-fenil)-1-fenil-2-propin-1-ol. Os cristais de cor púrpura resultantes (14.5 gramas) possuíam um espectro de NMR mostrando que o produto possui uma estrutura consistente com 3,3-di(4-metaoxifenil)-6,7-dimetaoxi-13-oxo-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. Na Etapa 7, 1.8 gramas de 3,3-di(4-metaoxifenil)-6,7-dimetaoxi-13-oxo-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano em 30 ml de THF foi utilizada e n-butil lítio (2.5 ml de a 2.5 M solução em THF) foi utilizada ao invés de cloreto de magnésio etil. O óleo resultante foi cromatografado sobre uma gel de sílica utilizando 3:1 hexanos/etil acetato como purificador. A recristalização a partir de 3:1 hexanos/etil acetato proporcionaram 518 mg de um sólido bege tendo um ponto de fusão de 193-195 °C. Um espectro de NMR mostrou que o produto possui uma estrutura consistente com 3,3-di(4-metaoxifenil)-6,7-dimetaoxi-13-hidroxi-13-butil-3H,13H-indeno[2,1,-f]nafto[1,2-b]pirano.

#### EXEMPLO 16

O procedimento do EXEMPLO 14 foi seguido com exceção do fato que na Etapa 7, 3-(4-morfolino)-3-fenil-(6,7-dimetaoxi-13-oxo-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano (1.0 grama) e n-butil lítio (1.36 ml de a 2.5 M solução em THF) foi utilizado no lugar de cloreto de magnésio etil. O óleo resultante foi cromatografado sobre uma gel de sílica utilizando 2:1 hexanos/etil acetato como o purificador. Recristalização a partir de metileno cloreto/etanol (95%) proporcionou um pó bege (310 mg) o qual tinha um ponto de fusão de 230-231 °C. Um espectro NMR

mostrou que o produto possui uma estrutura consistente com 3-(4-morfolinofenil)-3-fenil-6,7-dimetoxi-13-hidroxi-13-butil-3H,13H-indeno[2,1,-f]nafto[1,2-b]pirano.

#### EXEMPLO 17

##### 5 Etapa 1

2,3-dimetoxi-5-hidroxi-7H-benzo[C]-fluoren-7-one (3.0 gramas, 9.8 mmol) a partir da Etapa 5, EXEMPLO 14 foi adicionada a um frasco de reação contendo 400 ml de clorofórmio. Uma quantidade catalítica de p-ácido sulfônico dodecilbenzeno (aproximadamente 50 mg) foi adicionada ao frasco de reação seguido pela adição de 1-(4-metoxifenil)-1-(4-morfolinofenil)-2-propin-1-ol (1.3 gramas). A mistura de reação foi agitada em temperatura ambiente durante a noite. Uma porção adicional de 1-(4-metoxifenil)-1-(4-morfolinofenil)-2-propin-1-ol (0.97 gramas) foi adicionada e a agitação foi continuada por um período de 8 horas. O não - reagido 6,7-dimetoxi-5-hidroxi-7H-benzo[C]-fluoren-7-one (2.1 gramas, 6.7 mmol) foi removido por filtragem. O material filtrado foi espanado do solvente e triturado com acetona para produzir 1.88 gramas de um sólido vermelho que apresentava fotocromismo na solução. O produto, 6,7-dimetoxi-3-(4-metoxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-13-oxo-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano, foi levado então para a próxima Etapa sem purificação adicional.

##### Etapa 2

6,7-dimetoxi-3-(4-metoxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-13-oxo-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano a partir da Etapa 1 (1.88 gramas) foi adicionada a um frasco de reação seco sob uma atmosfera de nitrogênio. Tetrahidrofurano anídrico (75 mL) foi adicionado e a mistura de reação foi agitada para formar uma suspensão vermelha. Cloreto de magnésio etil (4 ml de a 2 M

solução em tetrahidrofurano) foi adicionado por gotejamento, com agitação, em temperatura ambiente. Uma vez completa a adição de cloreto de magnésio etil, a suspensão vermelha se tornou uma solução marrom. A mistura de reação agitada por um período

5 adicional de 40 minutos e abafada com água (100 mL). A fase orgânica foi separada, a fase aquosa foi neutralizada com 2N ácido hidrocloreto até atingir um pH de 7. A fase aquosa foi extraída três vezes com porções de 50 ml de etil éter. Todas as fases orgânicas foram combinadas e secas sobre sulfato de sódio

10 anídrico. Os solventes foram removidos por evaporação por rotação. A substância oleosa resultante foi recristalizada a partir de etil acetato para produzir 0.93 g de um sólido claro sólido tendo um ponto de fusão de 156-157°C. O espectro de NMR mostrou que o produto possui uma estrutura consistente com 6,7-

15 dimetaoxi-3-(4-metaoxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-13-hidroxi-13-etil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.

#### EXEMPLO 18

6,7-Dimetaoxi-3-(4-metaoxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-13-hidroxi-13-etil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano

20 (0.6 grama) a partir da Etapa 2 do EXEMPLO 17 foi adicionada a um frasco de reação contendo 50 ml de metanol. Ácido hidrocloreto (37%) concentrado (10 mL) foi lentamente adicionado a suspensão e a formação da solução foi observada. A solução foi deixada para agitar durante a noite numa temperatura ambiente. Hidróxido de

25 potássio em metanol foi adicionado até que um pH neutro foi obtido. O solvente foi removido a vácuo. O sólido resultante foi separado por filtração. O material aquoso filtrado foi extraído com etil acetato. O etil acetato foi removido a vácuo e os sólidos orgânicos foram combinados e purificados por

30 cromatografia de coluna utilizando uma mistura de acetona/hexanos

numa razão de volume de 40/60 como o purificador. As frações fotocrômicas coletadas foram adicionalmente purificadas por recristalização a partir de metanol para produzir 0.11 gramas de um sólido branco tendo um ponto de fusão de 175-176°C. O espectro

5 de NMR mostrou que o produto possui uma estrutura consistente com 3-(4-metaoxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-6,7-dimetaoxi-13-etil-13-metaoxi-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.

#### EXEMPLO 19

6,7-Dimetaoxi-3-(4-metaoxifenil)-3-(4-morfolinofe

10 nil)-13-oxo-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano (1.55 gramas) a partir da Etapa 1 do EXEMPLO 17 foi adicionado num frasco de reação seco sob uma atmosfera de nitrogênio. Tetrahidrofurano anídrico (250 mL) foi adicionado e a mistura de reação foi agitada para formar uma suspensão vermelha. Metil lítio (2.3 ml

15 de 1.4 M solução em etil éter) foi adicionada por gotejamento, com agitação, em temperatura ambiente. Uma vez completa a adição de metil lítio, a suspensão vermelha se tornou uma solução de coloração marrom. A mistura de reação foi agitada por um período adicional de 40 minutos e abafada com água (100 mL) e então o pH

20 foi ajustado com 2N ácido hidrocloreico até atingir um pH de 6. A mistura de reação foi extraída três vezes com porções de 100 ml de etil éter, as fases orgânicas foram combinadas e secas sobre sulfato de sódio anídrico. Os solventes foram removidos por evaporação por rotação. O resíduo foi recristalizado a partir de

25 metanol para produzir 0.95 g de sólido claro com o ponto de fusão de 199-200°C. O produto se decompôs nesta temperatura. O espectro de NMR mostrou que o produto possui uma estrutura consistente com 3-(4-metaoxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-6,7-dimetaoxi-13-hidroxi-13-metil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.

## EXEMPLO 20

O processo do EXEMPLO 18 foi seguido com excessão do fato que 6,7-dimetaxi-3-(4-metaxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-13-hidroxi-13-metil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano (0.2 gramas) foi utilizado ao invés de de 3-(4-metaxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-6,7-dimetaxi-13-hidroxi-13-etil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano, metanol fervente foi adicionado ao invés de metanol em temperatura ambiente, 0.6 ml de ácido hidrocloreico concentrado foi utilizado ao invés de de 10 mL, e agitação em temperatura ambiente foi continuada por um período de 2 dias, ao contrário de apenas durante a noite. O sólido claro resultante (70 miligramas) tinha um ponto de fusão de 176-177°C. Um espectro de NMR mostrou que o produto possui uma estrutura consistente com 3-(4-metaxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-6,7-dimetaxi-13-metaxi-13-metil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.

## EXEMPLOS COMPARATIVOS 1-3

Três indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]piranos faltando um substituído em pelo menos duas das posições 5-, 6-, 7- e 8- foram preparados seguindo processos similares aqueles dos Exemplos 1-6. Os compostos dos EXEMPLOS COMPARATIVOS foram determinados para serem:

- (1) 3,3-di(4-metaxifenil)-13-hidroxi-13-etil-3H-13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (2) 3,3-di(4-metaxifenil)-6,11-dimetaxi-13-hidroxi-13-etil-3H-13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano; e
- (3) 3,3-di(4-metaxifenil)-10,11-dimetaxi-13-hidroxi-13-etil-3H-13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.

## EXEMPLO 21

Parte A

O teste foi feito com os compostos fotocrômicos descritos nos Exemplos 1 até 20 e EXEMPLOS COMPARATIVOS 1 até 3 na seguinte maneira. Uma quantidade de composto fotocrômico calculado para produzir uma solução molal  $1.5 \times 10^{-3}$  foi adicionada a um frasco contendo 50 gramas de uma mistura de monômero de 4 partes etoxilado bisfenol A dimetaacrilato (BPA 2EO DMA), 1 parte poli(etileno glicol) 600 dimetaacrilato, e 0.033 por cento em peso 2,2'-azobis(2-metil propionitrila) (AIBN). O composto fotocrômico foi dissolvido numa mistura de monômero por agitação e aquecimento leve, se necessário. Depois da obtenção de uma substância clara, a mesma foi derramada num molde de chapa plana tendo as dimensões interiores de 2.2 mm x 6 polegadas (15.24 cm) x 6 polegadas (15.24 cm). O molde foi selado e colocado num forno de fluxo de ar horizontal programável, programado para aumentar a temperatura a partir de 40°C a 95°C durante um intervalo de 5 horas, manter a temperatura em 95°C por um período de 3 horas, abaixa-la até 60°C durante um intervalo de 2 horas e então mantê-la em 60°C por um período de 16 horas. Depois do molde ser aberto, o folha de polímero foi cortada utilizando um serrote com lâmina de diamante em quadrados de teste medindo 2 polegadas (5.1 centímetros).

#### Parte B

Os quadrados de teste fotocrômicos da Parte A foram testados no que diz respeito a taxas de resposta fotocrômica num banco ótico. Anteriormente ao teste no banco ótico, os quadrados de teste fotocrômicos foram expostos a 365 nanômetros de luz ultravioleta durante um período de aproximadamente 15 minutos para ativar o composto fotocrômico e então colocados no interior de um forno a 76°C durante um período de aproximadamente 15 minutos para o branqueamento do composto fotocrômico. Os

quadrados de teste foram então esfriados a temperatura ambiente, exposto a luz ambiente fluorescente por um período de pelo menos 2 horas e então mantidos cobertos por pelo menos 2 horas antes de testá-los num banco ótico mantido numa temperatura de 72°F (22.2°C). O banco foi equipado com uma lâmpada de arco Xenon de 250 watt, um postigo de controle remoto, um banho de sulfato de cobre atuando como uma bacia de aquecimento para a lâmpada de arco, um filtro de corte Schott WG-320 nm o qual remove radiação de comprimento de ondas curtas; filtro(s) de densidade neutra e um apoiador de amostras no qual os quadrados a serem testados seriam inseridos. A energia de saída do banco ótico, o output, por exemplo, a dosagem de luz que as amostras de lentes seriam expostas, foi calibrado com um quadrado de teste fotocromico utilizado como uma referência padrão. Isto resultou numa energia de saída com uma variação de a partir de 0.15 to 0.20 milliWatts por centímetro quadrado (mW/cm<sup>2</sup>). A medição da energia de saída foi realizada utilizando um fotômetro portátil GRASEBY Optronics Model S-371 (Serial #21536) com um detector UV-A (Serial #22411) ou equipamento comparável. O detector UV -A foi colocado no interior do apoiador de amostra e a luz de saída foi medida. Ajustes a energia de saída foram ralizadas pelo aumento ou redução da "wattage" ou pela adição ou remoção de filtros de densidade neutra na trajetória da luz.

Um raio de luz colimado de monitoramento, a partir de uma lâmpada de tungstênio foi passado através do quadrado num ângulo de pequeno tamanho (aproximadamente 30°) normal para o quadrado. Depois de passar através do quadrado, a luz a partir de da lâmpada de tungstênio foi direcionada ao detector por intermédio de um monocromador Spectral Energy Corp. GM-200 fixado na lambda max previamente determinada do composto fotocromico

sendo medido. Os sinais de saída a partir do detector foram processados por um radiômetro.

A mudança em densidade ótica ( $\Delta OD$ ) foi determinada pela inserção de um quadrado de teste no estado de branqueamento no apoiador de amostras, ajustando a escala de transmitância para 100%, abrindo o portigo a partir da lâmpada de Xenon para proporcionar radiação ultravioleta para mudar o quadrado de teste a partir do estado de branqueamento ao estado ativado (por exemplo, escuro), medindo a transmitância no estado ativado, e calculando a mudança em densidade ótica de acordo com a fórmula:  $\Delta OD = \log(100/\%Ta)$ , onde  $\%Ta$  é a porcentagem de transmitância no estado ativado e o logaritmo é com base em 10.

As propriedades óticas dos compostos fotocromicos nos quadrados de teste são relatados na Tabela 1. O  $\Delta OD/Min$ , o qual representa a sensibilidade de resposta do composto fotocromico a luz UV, foi medido durante os primeiros cinco (5) segundos de exposição a UV, então expressos numa base por minutos. A densidade de saturação ótica ( $\Delta OD @ \text{Saturação}$ ) foi coletada sob condições idênticas conforme o  $\Delta OD/Min$ , exceto pelo fato que a exposição a UV foi continuada por um período de 15 minutos.

A  $\lambda_{max}$  (Vis) é o comprimento de onda no espectro visível no qual a absorção máxima da forma ativada (colorida) do composto fotocromico num quadrado de testes ocorre. A  $\lambda_{max}$  (Vis) comprimento de ondas relatado na Tabela 1 foram determinadas pelo teste do artigo fotocromico polimerizado em forma de quadrados de teste da Parte A num espectrofotômetro de UV visível da marca Varian Cary 3. A taxa de branqueamento ( $T_{1/2}$ ) é o intervalo de tempo em segundos para a absorvência da

forma ativada do composto fotocrômico nos quadrados de teste para se ler uma metade da mais alta absorvência em temperatura ambiente (72°F, 22.2°C) após a remoção da fonte de ativação de luz.

5 Cada um dos compostos dos Exemplos e os EXEMPLOS COMPARATIVOS exibem dupla absorção de pico no espectro visível (lambda max visível) em regiões de cores distintas. Para cada lambda max visível, a densidade de ótica correspondente ( $\Delta$  OD/Min e  $\Delta$  OD na saturação) para os compostos desejados dos Exemplos e

10 EXEMPLOS COMPARATIVOS estão tabulados na Tabela 1 para as duas Bandas (A e B) de absorção de pico para cada composto. Tabela 1 também inclui a taxa de branqueamento ( $T_{1/2}$ ) para cada um dos compostos conforme medidos na Banda B. As classificações do Teste Relativo de  $\Delta$  OD na Saturação para as Bandas A e B de cada um dos

15 Exemplos e EXEMPLOS COMPARATIVOS são calculados da maneira seguinte:  $\Delta$  OD na saturação (Banda A) /  $\Delta$  OD na saturação (Banda B) x 100. As classificações do Teste Relativo de  $\Delta$  OD na Saturação para cada um dos compostos está tabulado na Tabela 2.

Tabela 1

| Composto    | Sensibilid      | $\Delta$ OD @ | Taxa de      | $\lambda$ MAX |
|-------------|-----------------|---------------|--------------|---------------|
| EXEMPLO     | ade             | Saturação     | branqueamen  | (nm) Vis      |
|             | $\Delta$ OD/MIN |               | to $T_{1/2}$ |               |
|             |                 |               | seg          |               |
| 1 (Banda A) | 0.33            | 0.99          |              | 445           |
| 1 (Banda B) | 0.24            | 0.79          | 526          | 611           |
| 2 (Banda A) | 0.32            | 1.10          |              | 485           |
| 2 (Banda B) | 0.29            | 1.07          | 854          | 618           |
| 3 (Banda A) | 0.34            | 0.62          |              | 460           |

|              |      |      |     |     |
|--------------|------|------|-----|-----|
| 3 (Banda B)  | 0.24 | 0.41 | 155 | 623 |
| 4 (Banda A)  | 0.39 | 1.11 |     | 455 |
| 4 (Banda B)  | 0.22 | 0.71 | 267 | 576 |
| 5 (Banda A)  | 0.26 | 0.42 |     | 458 |
| 5 (Banda B)  | 0.19 | 0.27 | 87  | 584 |
| 6 (Banda A)  | 0.46 | 1.02 |     | 440 |
| 6 (Banda B)  | 0.37 | 0.73 | 310 | 608 |
| 7 (Banda A)  | 0.17 | 0.66 |     | 460 |
| 7 (Banda B)  | 0.16 | 0.43 | 206 | 577 |
| 8 (Banda A)  | 0.14 | 0.43 |     | 484 |
| 8 (Banda B)  | 0.18 | 0.44 | 179 | 603 |
| 9 (Banda A)  | 0.18 | 0.60 |     | 477 |
| 9 (Banda B)  | 0.23 | 0.59 | 204 | 597 |
| 10 (Banda A) | 0.20 | 0.41 |     | 500 |
| 10 (Banda B) | 0.28 | 0.50 | 130 | 615 |
| 11 (Banda A) | 0.28 | 0.66 |     | 482 |
| 11 (Banda B) | 0.25 | 0.62 | 183 | 581 |
| 12 (Banda A) | 0.26 | 0.46 |     | 480 |
| 12 (Banda B) | 0.27 | 0.43 | 130 | 632 |
| 13 (Banda A) | 0.27 | 0.39 |     | 482 |
| 13 (Banda B) | 0.25 | 0.37 | 85  | 634 |

|          |        |      |      |     |     |
|----------|--------|------|------|-----|-----|
| 14       | (Banda | 0.24 | 0.41 |     | 485 |
| A)       |        |      |      |     |     |
| 14       | (Banda | 0.22 | 0.40 | 108 | 600 |
| B)       |        |      |      |     |     |
| 15       | (Banda | 0.29 | 0.37 |     | 457 |
| A)       |        |      |      |     |     |
| 15       | (Banda | 0.18 | 0.22 | 76  | 579 |
| B)       |        |      |      |     |     |
| 16       | (Banda | 0.22 | 0.37 |     | 485 |
| A)       |        |      |      |     |     |
| 16       | (Banda | 0.19 | 0.35 | 113 | 600 |
| B)       |        |      |      |     |     |
| 17       | (Banda | 0.21 | 0.25 |     | 480 |
| A)       |        |      |      |     |     |
| 17       | (Banda | 0.18 | 0.24 | 84  | 603 |
| B)       |        |      |      |     |     |
| 18       | (Banda | 0.21 | 0.27 |     | 483 |
| A)       |        |      |      |     |     |
| 18       | (Banda | 0.18 | 0.27 | 86  | 604 |
| B)       |        |      |      |     |     |
| 19       | (Banda | 0.18 | 0.34 |     | 481 |
| A)       |        |      |      |     |     |
| 19       | (Banda | 0.22 | 0.35 | 98  | 603 |
| B)       |        |      |      |     |     |
| 20       | (Banda | 0.16 | 0.34 |     | 483 |
| A)       |        |      |      |     |     |
| 20       | (Banda | 0.17 | 0.37 | 105 | 604 |
| B)       |        |      |      |     |     |
| Ex.Comp. | 1      | 0.21 | 0.16 |     | 437 |

(Banda A)

|          |   |      |      |    |     |
|----------|---|------|------|----|-----|
| Ex.Comp. | 1 | 0.29 | 0.27 | 47 | 562 |
|----------|---|------|------|----|-----|

(Banda B)

|          |   |      |      |  |     |
|----------|---|------|------|--|-----|
| Ex.Comp. | 2 | 0.22 | 0.36 |  | 499 |
|----------|---|------|------|--|-----|

(Banda A)

|          |   |      |      |     |     |
|----------|---|------|------|-----|-----|
| Ex.Comp. | 2 | 0.32 | 0.51 | 130 | 607 |
|----------|---|------|------|-----|-----|

(Banda B)

|          |   |      |      |  |     |
|----------|---|------|------|--|-----|
| Ex.Comp. | 3 | 0.32 | 0.34 |  | 445 |
|----------|---|------|------|--|-----|

(Banda A)

|          |   |      |      |    |     |
|----------|---|------|------|----|-----|
| Ex.Comp. | 3 | 0.48 | 0.48 | 76 | 600 |
|----------|---|------|------|----|-----|

(Banda B)

TAbela 2

| Composto EXEMPLO | Relativo $\Delta OD$ na Saturação |
|------------------|-----------------------------------|
| 1                | 125                               |
| 2                | 103                               |
| 3                | 151                               |
| 4                | 156                               |
| 5                | 155                               |
| 6                | 140                               |
| 7                | 153                               |
| 8                | 98                                |
| 9                | 102                               |
| 10               | 82                                |
| 11               | 106                               |
| 12               | 106                               |
| 13               | 105                               |
| 14               | 103                               |
| 15               | 168                               |
| 16               | 106                               |
| 17               | 104                               |
| 18               | 100                               |
| 19               | 97                                |
| 20               | 92                                |
| Ex. Comp. 1      | 59                                |
| Ex. Comp. 2      | 70                                |
| Ex. Comp. 3      | 71                                |

Os dados apresentados nas Tabelas 1 e 2 mostram que cada composto testado da presente invenção tem dois picos de absorção no espectro visível e a classificação é maior que 80 no Teste Relativo  $\Delta OD$  na Saturação.

Estes dados demonstram que um único composto da presente invenção exibe uma tintura mesclada ativada. Na preparação de artigos fotocrômicos com uma tintura desejada ativada, uma combinação de compostos fotocrômicos complementares

5 cada um tendo uma absorção máxima ativada visível pode ser utilizada. A absorção máxima ativada visível dos vários compostos são portanto mescladas para atingir uma cor desejada ativada. Empregando um composto da presente invenção tendo duas absorções máximas ativadas visíveis, um número menor de compostos distintos

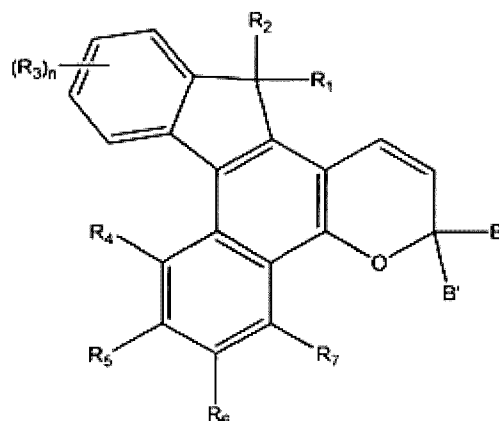
10 se faz necessário para atingir uma mixagem de absorção máxima ativada visível para produzir a tintura ativada desejada, por exemplo cores neutras. Adicionalmente, a mixagem de tinturas ativadas de um composto da presente invenção é particularmente adequada para utilização em artigos fotocrômicos tendo uma

15 tintura marrom ativada devido a uma maior densidade ótica da Banda A (420-500nm) que a densidade ótica da Banda B (500-650nm). A presente invenção foi descrita com referência a detalhes específicos de incorporações particulares aqui. Não existe intenção que tais detalhes sejam considerados como limitações

20 sobre o escopo da invenção a não ser pelo fato que os mesmo estejam incluídos nas reivindicações anexas.

## Reivindicações

1. Composto de naftopirano representado pela fórmula gráfica a seguir,



caracterizado pelo fato que,

(a)  $R_1$  e  $R_2$  são cada um hidrogênio, hidróxi, alquila  $C_1-C_3$  alquila  $C_1-C_4$ , fenila, o grupo,  $-OR_8$ , em que  $R_8$  é alquila  $C_1-C_3$

(b) cada  $R_3$  é alcóxi  $C_1-C_3$ , e  $n$  é o número inteiro 0, 1, 2 ou 3;

(c)  $R_4$  é hidrogênio ou alcóxi  $C_1-C_3$ ; e  $R_5$  e  $R_6$  são cada um dos quais alcóxi  $C_1-C_3$ ;

(d)  $R_7$  é hidrogênio; e

(e)  $B$  e  $B'$  são cada um selecionado a partir do grupo que consiste de fenila, fenila mono-, e di-substituída, cada substituinte sendo selecionado a partir do grupo que consiste de alcóxi  $C_1-C_3$ ,  $di(C_1-C_3)$ alquilamino, piperidino, morfolino e pirrolidila.

desde que referido naftopirano apresente uma classificação de pelo menos 80  $\Delta OD$  no Teste de Saturação Relativa.

2. Composto de naftopirano de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser selecionado a partir do grupo que consiste de:

- (a) 3,3-di(4-metoxifenila)-6,7,10,11-tetrametoxi-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (b) 3-fenila-3-(4-morfolinofenila)-6,7,10,11-tetrametoxi-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (c) 3,3-di(4-metoxifenila)-6,7,10,11-tetrametoxi-13-hidroxi-13-etil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (d) 3,3-di(4-metoxifenila)-6,7-dimetoxi-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (e) 3,3-di(4-metoxifenila)-6,7-dimetoxi-13-hidroxi-13-etil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (f) 3,3-di(4-metoxifenila)-6,7,10,11-tetrametoxi-13,13-di-til-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (g) 3,3-di(4-metoxifenila)-6,7-dimetoxi-13-fenila-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (h) 3-(4-metoxifenila)-3-(4-morfolinofenila)-6,7-dimetoxi-13-fenila-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (i) 3-(4-metoxifenila)-3-(4-morfolinofenila)-6,7-dimetoxi-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (j) 3-(4-metoxifenila)-3-(4-dimetilaminofenila)-6,7-dimetoxi-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (k) 3,3-di(4-metoxifenila)-6,7,8-trimetoxi-13-fenila-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (l) 3-(4-metoxifenila)-3-(4-morfolinofenila)-6,7,10,11-tetrametoxi-13-hidroxi-13-etil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (m) 3-(4-metoxifenila)-3-(4-morfolinofenila)-6,7,10,11-tetrametoxi-13-hidroxi-13-butil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;

(n) 3-(4-morfolinofenila)-3-fenila-6,7-dimetoxi-13-hidroxi-13-etil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;

(o) 3,3-di(4-metoxifenila)-6,7-dimetoxi-13-hidroxi-13-butil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;

(p) 3-(4-morfolinofenila)-3-fenila-6,7-dimetoxi-13-hidroxi-13-butil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;

(q) 3-(4-metoxifenila)-3-(4-morfolinofenila)-6,7-dimetoxi-13-hidroxi-13-etil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;

(r) 3-(4-metoxifenila)-3-(4-morfolinofenila)-6,7-dimetoxi-13-etil-13-metoxi-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;

(s) 3-(4-metoxifenila)-3-(4-morfolinofenila)-6,7-dimetoxi-13-hidroxi-13-metil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano; e

(t) 3-(4-metoxifenila)-3-(4-morfolinofenila)-6,7-dimetoxi-13-metoxi-13-metil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano,

em que cada composto de naftopirano apresenta uma classificação de pelo menos 80 ΔOD no Teste de Saturação Relativa.

3. Artigo fotocrômico, caracterizado pelo fato que compreende um material hospedeiro orgânico polimérico e uma quantidade fotocrômica do composto de naftopirano de acordo com a reivindicação 1.

4. Artigo fotocrômico de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o material hospedeiro orgânico polimérico é selecionado a partir do grupo que consiste de poli(metacrilatos de alquila C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), poli(oxialquileno) dimetacrilatos, poli(metacrilatos de fenol alcóxilado), acetato de

celulose, triacetato de celulose, propionato de acetato de celulose, butirato de acetato de celulose, poli(acetato de vinil), poli(álcool vinílico), poli(cloreto de vinil), poli(cloreto de vinilideno), policarbonato termoplásticos, poliésteres, poliuretanos, politiouretanos, poli(tereftalato de etileno), poliestireno, poli(alfa metilestireno), copoli(estireno-metilmetacrilato), copoli(estireno-acrilonitrila), polivinilbutiral e polímeros de membros do grupo que consiste de monômeros de poliol (carbonato de alila), monômeros de acrilato polifuncional, monômeros de metacrilato polifuncional, monômeros de dimetacrilato de dietileno glicol, monômeros diisopropenil benzeno, monômeros de dimetacrilato de bisfenol A etoxilado, monômeros de bismetacrilato de etileno glicol, monômeros de bismetacrilato de poli(etileno glicol), monômeros de metacrilato de fenol etoxilado, monômeros de acrilato de álcool polihídrico alcóxilado e monômeros dialilideno pentaeritritol.

5. Artigo fotocrômico de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato que o material hospedeiro orgânico polimérico é um polímero transparente sólido selecionado a partir do grupo que consiste de poli(metil metacrilato), poli(etileno glicol) bismetacrilato, poli(bisfenol A etoxilado) dimetacrilato, policarbonato termoplástico, poli(acetato de vinil), polivinilbutiral, poliuretano, politiouretano e polímeros de membros do grupo que consiste de monômeros de dietileno glicol bis (carbonato de alila), monômeros de dimetacrilato de dietileno glicol, monômeros de fenol metacrilato etoxilado, monômeros de diisopropenil benzeno e monômeros triacrilato trimetilol propano etoxilado.

6. Artigo fotocrômico de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato que o composto fotocrômico está presente em uma quantidade de a partir de cerca de 0,05 a 2,0 miligrama por centímetro quadrado de superfície do material hospedeiro orgânico na qual a substância fotocrômica (s) é incorporada ou aplicada.

7. Artigo fotocrômico de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o artigo é uma lente.

8. Artigo fotocrômico, caracterizado pelo fato que compreende um material hospedeiro orgânico polimérico selecionado a partir do grupo que consiste de poli(metil metacrilato), poli(etileno glicol) bismetacrilato, poli(bisfenol A etoxilado) dimetacrilato, policarbonato termoplástico, poli(acetato de vinil), polivinilbutiral, poliuretano, politiouretano e polímeros de membros do grupo que consiste de monômeros de dietileno glicol bis (carbonato de alila), monômeros de dietileno glicol dimetacrilato, monômeros de etoxilado fenol metacrilato, monômeros de diisopropenil benzeno e monômeros de triacrilato de trimetilol propano etoxilado e uma quantidade fotocrômica do composto de naftopirano da reivindicação 1.

9. Artigo fotocrômico, caracterizado pelo fato que compreende um material hospedeiro orgânico polimérico selecionado a partir do grupo que consiste de poli(metil metacrilato), poli(etileno glicol) bismetacrilato, poli(bisfenol A etoxilado) dimetacrilato, policarbonato termoplástico, poli(acetato de vinil), polivinilbutiral, poliuretano e polímeros de membros do grupo que consiste de monômeros de dietileno glicol bis (carbonato de alila), monômeros de dietileno glicol dimetacrilato, monômeros de etoxilado fenol metacrilato, monômeros de diisopropenil benzeno

e monômeros de triacrilato de trimetilol propano etoxilado, e uma quantidade fotocromica do composto de naftopirano da reivindicação 2.

10. Artigo fotocromico, caracterizado pelo fato que compreende um polimerizado de um monômero de resina orgânica ótica e uma quantidade fotocromica do composto de naftopirano da reivindicação 1.

11. Artigo fotocromico de acordo com a reivindicação, 10 caracterizado pelo fato que o índice de refração do polimerizado é a partir de cerca de 1.48 a cerca de 1.75.

12. Artigo fotocromico de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o polimerizado é um elemento ótico.

13. Artigo fotocromico de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o referido elemento ótico é uma lente oftálmica ou uma lente de contato.

14. Artigo fotocromico, caracterizado pelo fato que compreende, em combinação, um material hospedeiro orgânico polimérico transparente sólido, e uma quantidade fotocromica de cada de (a) pelo menos um composto de naftopirano da reivindicação 1, e (b) pelo menos um outro composto orgânico fotocromico tendo pelo menos uma absorção máxima ativada dentro da faixa de entre cerca de 400 e 700 nanômetros.

15. Artigo fotocromico de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o material hospedeiro orgânico polimérico é um homopolímero ou copolímero sólido transparente selecionado a partir do grupo que consiste de poli(metil metacrilato), poli(etileno glicol bis metacrilato), poli(bisfenol A etoxilado) dimetacrilato, policarbonato termoplástico,

poli(acetato de vinil), polivinilbutiral, poliuretano e polímeros de membros do grupo que consiste de monômeros de dietileno glicol bis (carbonato de alila), monômeros de dietileno glicol dimetacrilato, monômeros de etoxilado fenol metacrilato, monômeros de diisopropenil benzeno e monômeros de triacrilato de trimetilol propano etoxilado.

16. Artigo fotocromico de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato que o composto orgânico fotocromico (b) é selecionado a partir do grupo que consiste de naftopiranos, benzopiranos, fenantropiranos, indenonaftopiranos, oxazina, metalditiozonatos, fulgidas, fulgimidas, espiro (indolina) piranos, e misturas dos referidos compostos fotocromicos.

17. Artigo fotocromico de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato que o composto fotocromico está presente em uma quantidade de a partir de cerca de 0,05 a 2,0 miligramas por centímetro quadrado de superfície do material hospedeiro orgânico na qual a substância fotocromica(s) é incorporada ou aplicada.

18. Artigo fotocromico de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato que o artigo é uma lente oftálmica ou uma lente de contato.

19. Artigo fotocromico, caracterizado pelo fato que compreende, em combinação, um material hospedeiro orgânico polimérico selecionado a partir do grupo que consiste de poli(metil metacrilato), poli(etileno glicol) bismetacrilato, poli(bisfenol A etoxilado) dimetacrilato, policarbonato termoplástico, poli(acetato de vinil), polivinilbutiral, poliuretano e polímeros de membros do grupo que consiste de monômeros de dietileno glicol bis (carbonato de alila), monômeros

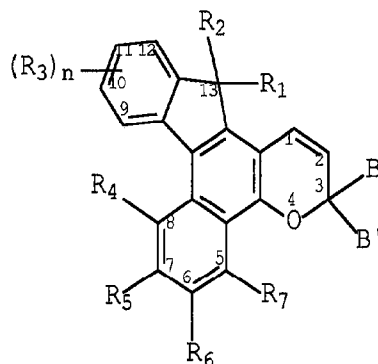
de dietileno glicol dimetacrilato, monômeros de etoxilado fenol metacrilato, monômeros de diisopropenil benzeno e monômeros de triacrilato de trimetilol propano etoxilado, e uma quantidade fotocromica de cada de (a) pelo menos um composto de naftopirano da reivindicação 1, e (b) pelo menos um outro composto orgânico fotocromico tendo pelo menos uma máxima absorção ativada dentro da faixa de entre cerca de 400 e 700 nanômetros.

20. Artigo fotocromico, caracterizado pelo fato que compreende, em combinação, um material hospedeiro orgânico polimérico selecionado a partir do grupo que consiste de poli(metil metacrilato), poli(etileno glicol) bismetacrilato, poli(bisfenol A etoxilado) dimetacrilato, policarbonato termoplástico, poli(acetato de vinil), polivinilbutiral, poliuretano e polímeros de membros do grupo que consiste de monômeros de dietileno glicol bis (carbonato de alila), monômeros de dietileno glicol dimetacrilato, monômeros de etoxilado fenol metacrilato, monômeros de diisopropenil benzeno e monômeros de triacrilato de trimetilol propano etoxilado, e um teor fotocromico de cada de (a) pelo menos um composto de naftopirano da reivindicação 2, e (b) pelo menos um outro composto orgânico fotocromico tendo pelo menos uma máxima absorção ativada dentro da faixa de entre cerca de 400 e 700 nanômetros.

## Resumo

## "COMPOSTO DE NAFTOPIRANO E ARTIGO FOTOCRÔMICO"

A presente invenção se refere a novos compostos de naftopirano fotocrômicos contendo indeno, exemplos dos quais incluem compostos de naftopirano tendo um grupo indeno substituído ou não substituído, as posições 2,1 do qual estão ligadas à porção nafto do naftopirano, conforme mostrado abaixo. Também estão presentes no naftopirano substituintes doadores de elétrons de moderados a fortes nas posições 6- e 7- e, opcionalmente, na posição 8 do anel pirano ou um grupo cíclico ligado ao lado h da porção nafto e substituintes doadores de elétrons de fracos a moderados na posição 3- do anel pirano. Determinados substituintes também podem estar presentes no número 5, 8, 9, 10, 11, 12, ou 13 átomos de carbono dos compostos. Estes compostos têm uma classificação de pelo menos 80 na  $\Delta OD$  Relativa no Teste de Saturação e podem ser representados pela seguinte fórmula gráfica:



Também é descrito um material hospedeiro de polímero orgânico o qual contem ou é revestido com tais compostos. Artigos opticamente claros tais como lentes oftálmicas ou outras transparências plásticas as quais incorporam os novos compostos de naftopirano ou combinações dos mesmos com compostos fotocrômicos complementares, por exemplo, alguns outros

naftopiranos, benzopiranos, e spiro(indoline)type compounds,  
estão descritos.