

申請日期：

9109-03

案號：

91119985

類別：

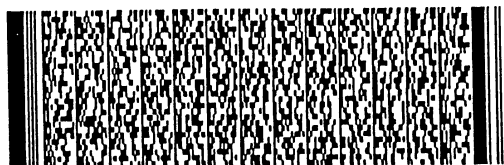
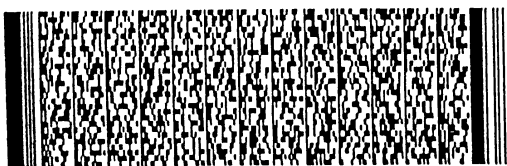
C07D 31/92

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

591021

一、 發明名稱	中文	光致變色之雙-萘並呋喃化合物及其製造方法
	英文	Photochromic bis-naphthopyran compounds and methods for their manufacture
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 趙威利 2. 艾瑞克
	姓名 (英文)	1. Weili Zhao 2. Erick M. Carreira
	國籍	1. 中國 2. 美國
	住、居所	1. 瑞士蘇黎士市荷森貝街77/8號(Hirzenbachstrasse 77/8, CH-8051, Zurich, Switzerland) 2. 瑞士蘇米克城契普街73號(Chapfstrasse 73, CH-8124, Zumikon, Switzerland)
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 美商壯生和壯生視覺關懷公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. Johnson & Johnson Vision Care, Inc.
	國籍	1. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 美國佛羅里達州傑克威市百夫長公園大道7500號(7500 Centurion Parkway - Suite 100, Jacksonville, Florida 32256, U.S.A.)
	代表人 姓名 (中文)	1. 金羅斯
	代表人 姓名 (英文)	1. Lois A. Gianneschi



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

美國 US

2001/09/04 09/945,897

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明（1）

發明範圍

本發明係關於光致變色之雙-萘並呋喃化合物。更特別地，本發明係提供光致變色之雙-萘並呋喃化合物以及其製造方法及其用途。

5

發明背景

數種光致變色化合物已知係用於藉日光引起之可逆顏色變化(或變暗)是必要的應用中。這些應用包含例如眼科透鏡、日光防護透鏡、濾光器、照相機光學系統、裝飾物
10 鏡、窗及其類似物。

然而，已知的化合物之缺點在於其不展現高光學密度及快速地還原至初顏色之能力(一旦移除活化光源時)。因此，有發展出快速回應紫外(“UV”)輻射、高著色性及長使用壽命之新穎的化合物。

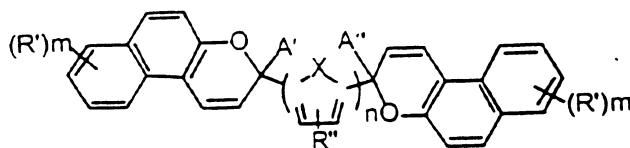
15

發明詳述及較佳具體實施例

本發明提供一種雙-萘並呋喃化合物，當藉由 UV 光之來源活化時，其係展現廣泛範圍之顏色(即自粉紅色到紫色至藍灰色)，且當輻射中斷時，回復初顏色。本發明
20 之雙-萘並呋喃化合物展現廣泛的著色能力、快速著色回應以及良好的耐疲勞性。

在一個具體實施例中，本發明提供一種包含下式之化合物：

五、發明說明(2)



5

式(I)

其中 X 為硫或氧；

- 10 R'、R''可相同或相異，且每一獨立地為氫、羥基、鹵、硝基、氰基、烯丙基、線型或具支鏈之(C₁-C₂₀)烷基、(C₃-C₂₀)環烷基、(C₁-C₂₀)烷氧基、(C₁-C₂₀)烷基乙炔基、苯基乙炔基、(C₁-C₂₀)烯基、苯基乙烯基、鹵(C₁-C₂₀)烷基、鹵(C₃-C₂₀)環烷基、鹵(C₁-C₂₀)烷氧基、芳基、芳氧基或視情況以(C₁-C₆)烷基或(C₁-C₆)烷氧基取代之雜芳基；芳烷基或雜芳烷基；視情況以(C₁-C₆)烷基或(C₁-C₆)烷氧基取代之具 5 或 6 個原子之含氮雜環性環；-N(R₁)R₂、CON(R₁)R₂，其中 R₁ 及 R₂ 可相同或相異，且每一獨立地為氫、(C₁-C₂₀)烷基、(C₃-C₂₀)環烷基及視情況經取代的苯基；-OCOR、-COOR 或 -COR，其中 R 代表氫、(C₁-C₂₀)烷基、(C₃-C₂₀)環烷基或視情況以(C₁-C₆)烷基或(C₁-C₆)烷氧基取代之芳基或雜芳基；
- 15
- 20

A'、A''可相同或相異，且每一獨立地為：

- (a)線型或具支鏈之(C₁-C₁₂)烷基、(C₃-C₁₂)環烷基、芳基(C₁-C₆)烷基或雜芳基(C₁-C₆)烷基、(C₁-C₆)烷氧基

五、發明說明(3)

(C₁-C₆)烷基、(C₁-C₁₂)烷氧基、鹵(C₁-C₁₂)烷基、

(C₁-C₁₂)鹵烷氧基、(C₁-C₁₂)烷基硫基；

(b)視情況經取代或未經取代的芳基基團；

(c)視情況經取代或未經取代的雜芳基基團；

5 (d)具下式之基團：



10 其中 B 為氫、(C₁-C₁₂)烷基或視情況經取代或未經取代的芳基；

(e)未經取代或單取代的吡唑基、吡啶基、咪唑基、吡啶基、咪唑基或吡啶基，每一取代基係選自由 (C₁-C₆)烷基、(C₁-C₆)烷氧基、氟、氯及苯基所組成

15 之群；

(f)具下式之基團：



20

其中 C、D 可相同或相異，且每一獨立地為碳、氧、(C₁-C₁₂)烷基氮或(C₁-C₁₂)鹼基氮；

R₃ 及 R₄ 每一係為氫或(C₁-C₁₂)烷基；且

其中苯基部分視情況以(C₁-C₁₂)烷基、(C₁-C₁₂)烷氧

五、發明說明（4）

基、 (C_1-C_{12}) 鹼基、氟或氯取代；

n 為整數 1 至 8；且

m 為整數 0 至 3。

- 5 “具 5 或 6 個原子之含氮雜環性環”包含但不限於吡唑烷基、哌啶基、嗎啉基等。“鹵素”或“鹵”代表氟、氯、溴、碘。較佳使用氟、氯或溴。“芳基”係包含但不限於苯基或萘基。“雜芳基”係包含但不限於呋喃基、噻吩基、吡唑基、吡啶基、苯並呋喃基、苯並噻吩基、吡啶基、二苯並呋喃基、二苯並噻吩基及呋喃基。
- 10

- “經取代的芳基或雜芳基基團”包含但不限於單取代、二取代或三取代之芳基或雜芳基基團，其取代基為：鹵素、硝基、胺基、氰基、羥基、環氧基、乙烯基、烯丙基、羥基乙氧基、甲氧基乙氧基、羥基乙氧基乙氧基、甲
- 15 氧基乙氧基乙氧基； (C_1-C_{12}) 烷基、 (C_1-C_{12}) 烷氧基、 (C_1-C_{12}) 烷芳基、芳基、芳氧基、芳基 (C_1-C_{12}) 烷基、芳基 (C_1-C_{12}) 烷氧基、 (C_1-C_{12}) 烷氧基芳基、鹵 (C_1-C_{12}) 烷基、鹵芳基、環 (C_3-C_{12}) 烷基、環 (C_1-C_{12}) 烷氧基、芳氧基芳基、芳氧基 (C_1-C_{12}) 烷基、芳氧基 (C_1-C_{12}) 烷氧基、丙烯氧基、甲
- 20 基丙烯氧基；含雜環性氮之取代基，例如 $N(C_1-C_{12})$ 烷基哌嗪基、N-芳基-哌嗪基、氮丙啶基、吡啶基、吡啶基、吡啶基、哌啶基、 (C_1-C_4) 烷基哌啶基、二 (C_1-C_4) 烷基哌啶基、4-哌啶基哌啶基、嗎啉基、2,6-二 (C_1-C_4) 烷基嗎啉基、硫代嗎啉基、硫代噁氮基、四氫噁氮基、吡唑

五、發明說明 (5)

基； $-N(R_1)R_2$ 、 $CON(R_1)R_2$ ，其中 R_1 及 R_2 為相同或相異，且每一獨立地為氫、 (C_1-C_{12}) 烷基、 (C_3-C_{12}) 環烷基、苯基、單取代或二取代之苯基；或 $-COR$ 、 $-OCOR$ 或 $-COOR$ ，其中 R 為氫、 (C_1-C_{12}) 烷基、 (C_3-C_{12}) 環烷基、鹵

5 (C_1-C_6) 烷基、未經取代、單取代或二取代之苯基、未經取代、單取代或二取代之萘基、未經取代、單取代或二取代之呋喃基或噻吩基，以及其組合。

在一個較佳具體實施例中，本發明提供一種具式 I 之

10 化合物，其中：

X 為硫或氧；

R' 、 R'' 為相同或相異，且每一獨立地為氫、硝基、氰基、烯丙基、氟、氯、溴、三氟甲基、三氯甲基、吡唑烷基、哌啶基、嗎啉基、苯基、苄基；線型或具支鏈之

15 (C_1-C_6) 烷基、 (C_1-C_6) 環烷基或 $-OCOR$ 或 $-COOR$ ，其中 R 為氫、 (C_1-C_6) 烷基、 (C_3-C_6) 環烷基；

A' 、 A'' 為相同或相異，且每一獨立地為：

(a)線型或具支鏈之 (C_1-C_6) 烷基、 (C_3-C_6) 環烷基、芳基
 (C_1-C_4) 烷基或雜芳基 (C_1-C_4) 烷基、 (C_1-C_6) 烷氧基
 20 (C_1-C_6) 烷基；

(b)未經取代、單取代、二取代之選自苯基或萘基之芳基，較佳係於間位、對位或二者取代；

(c)未經取代或單取代之雜芳基基團，其係為呋喃基、噻吩基、吡唑基、吡啶基、苯並呋喃基、苯並噻吩

五、發明說明(6)

基、吡啶基、二苯並呋喃基、二苯並噻吩基或呋唑基，取代基係為硝基、胺基、氰基、羥基、環氧基、羥基乙氧基、甲氧基乙氧基、羥基乙氧基乙氧基、甲氧基乙氧基乙氧基、氟、氯、溴、碘、乙烯基、烯丙基、三氟甲基、苯基、 (C_1-C_6) 烷基、 (C_1-C_6) 烷氧基、環 (C_3-C_6) 烷基、環 (C_1-C_6) 烷氧基、 (C_1-C_6) 烷胺基、二 (C_1-C_6) 烷胺基、二芳胺基、苯基乙炔基或苯基乙烯基；

(d)含雜環性氮之取代基，例如 $N(C_1-C_6)$ 烷基哌嗪基、
 10 N -芳基-哌嗪基、氮丙啶基、吡啶基、吡啶烷基、吡啶啉基、哌啶基、 (C_1-C_4) 烷基哌啶基、二 (C_1-C_4) 烷基哌啶基、4-哌啶基哌啶基、嗎啉基、2,6-二 (C_1-C_4) 烷基嗎啉基、硫代嗎啉基、硫代偶氮啉基、四氮嗪啉基或吡嗪基；

(e) $N(R_1)R_2$ 、 $CON(R_1)R_2$ ，其中 R_1 及 R_2 為相同或相異，且每一獨立地為氫、 (C_1-C_6) 烷基、 (C_3-C_6) 環烷基、苯基或 $-COR$ 、 $-OCOR$ 或 $-COOR$ ，其中 R 為氫、 (C_1-C_6) 烷基、 (C_3-C_6) 環烷基或苯基；

n 為整數 1 至 6；且

20 m 為整數 0 至 2。

在另一個更佳具體實施例中，本發明提供一種具式 I 之化合物，其中：

X 為硫；

五、發明說明 (7)

R'、R''為相同或相異，且每一獨立地為氫、硝基、氰基、
 氟、氯、溴、吡啶烷基、哌啶基、嗎啉基、苯基、苄
 基、(C₁-C₄)烷基或(C₁-C₄)烷氧基；

A'、A''為相同或相異，且每一獨立地為：

- 5 線型或具支鏈之(C₁-C₄)烷基、(C₃-C₆)環烷基；
 未經取代、單取代或二取代之苯基，較佳係於間位、
 對位或二者取代，取代基係為硝基、胺基、醯基、氰
 基、甲氧基、乙氧基、甲氧基乙氧基、氟、氯、乙烯
 基、烯丙基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、(C₁-C₄)烷
 基、二(C₁-C₄)烷胺基、哌嗪基、哌啶基、芳基哌啶
 10 基、嗎啉基、吡啶烷基、氮丙啶基、丙烯氧基、甲基
 丙烯氧基、苯基乙炔基、苯基乙烯基中之一或多種；
 未經取代、單取代之雜芳基基團，例如呋喃基、噻吩
 基、吡啶基，其係以取代基為(C₁-C₄)烷基或苯基取
 15 代；

n 為整數 1 至 4；且

m 獨立地為整數 0 至 2。

在另一個更佳具體實施例中，本發明之化合物為：

- 20 5,5'-雙[3-(對-甲氧基苯基)-[3H]-萘並[2,1-b]哌喃-3-基]-
 2,2'-雙噻吩；
 5,5'-雙[3-(對-甲基苯基)-[3H]-萘並[2,1-b]哌喃-3-基]-2,2'-
 雙噻吩；
 5,5'-雙[3-(對-氟苯基)-[3H]-萘並[2,1-b]哌喃-3-基]-2,2'-雙

五、發明說明(8)

噻吩；

5,5'-雙[3-(鄰-氟苯基)-[3H]-萘並[2,1-b]呋喃-3-基]-2,2'-雙噻吩；

5,5'''-雙[3-(對-甲氧基苯基)-[3H]-萘並[2,1-b]呋喃-3-基]-
5 [2,2',5',2'',5'',2''']-四噻吩；

5,5'''-雙[3-(萘-2-基)-[3H]-萘並[2,1-b]呋喃-3-基]-
[2,2',5',2'',5'',2''']-四噻吩；或

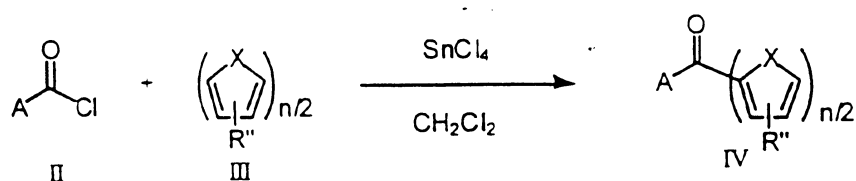
5,5'''-雙[3-(鄰-氟苯基)-[3H]-萘並[2,1-b]呋喃-3-基]-
[2,2',5',2'',5'',2''']-四噻吩。

10

式 I 之化合物可藉著於以下反應 A 至 D 中說明之方法
(或另外地，於反應 E 中說明之方法)製得。在反應 A 中，
對應的芳族酮係自酸性氯化物形成，且反應係為以下之弗
里德爾-克拉夫茲(Friedel-Crafts)反應：

15

反應 A：



20

以式 II 表示之酸性氯化物及以式 III 表示之雜環化合物係溶解於二氯甲烷中，並且於路易士(Lewis)酸(例如氯化亞錫)存在下反應，以便形成以式 IV 表示之對應的經取代芳族酮。取代基 A、R''、X 及 n 與以上定義相同。弗里

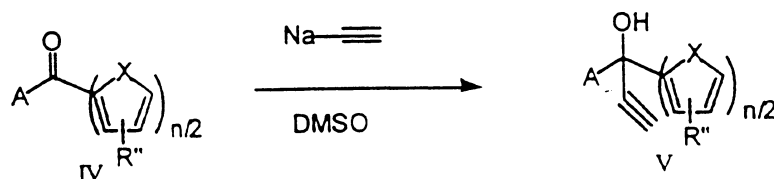
五、發明說明 (9)

德爾-克拉夫茲反應及其進行條件描述於 Olah, George A., 3
 “Friedel-Crafts and Related Reactions(弗里德爾-克拉夫茲
 及相關反應”, Interscience Publishers (1964)。

在反應 B 中，式 IV 之雜芳族酮係於適合的溶劑(例如
 5 無水四氫呋喃(“THF”)、二甲基亞砷(“DMSO”)或其類似物)
 存在下，與乙炔化鈉反應，以便形成以圖式 V 表示之對應
 的丙炔醇。

反應 B：

10

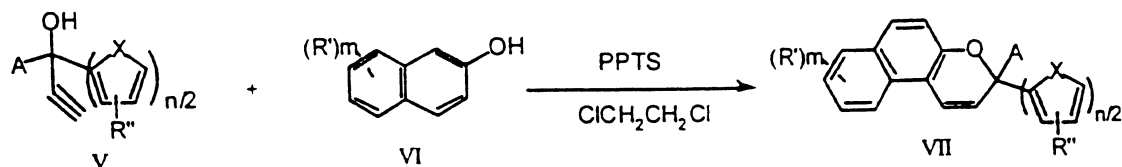


15 反應可在室溫下，以 1 至 100 毫莫耳規模進行。

在反應 C 中，式 V 之丙炔醇可於催化量之酸(例如對-
 甲苯磺酸吡啶(“PPTS”))存在下，與以式 VI 表示之萘酚偶
 合，以便形成以圖式 VII 表示之萘並呋喃。此反應及其進
 20 行條件描述於 *Helv Chim. Acta*, 81 (7), 1293 (1998)。

反應 C：

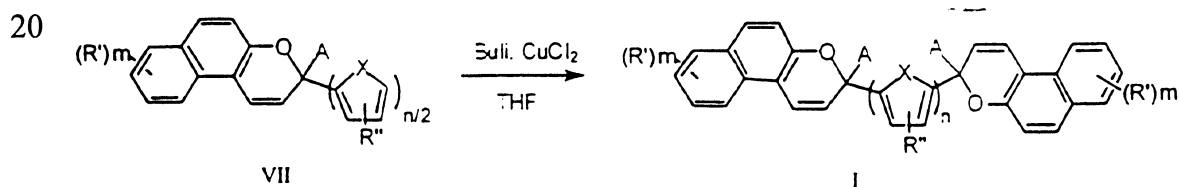
五、發明說明 (10)



- 5 另外且較佳地，可使用 3Å 分子篩進行反應 C。此反應可於非極性溶劑(較佳為苯、甲苯、二甲苯、氯仿、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、四氯化碳或其組合)存在下進行。更佳地，反應係於甲苯或 1,2-二氯乙烷存在下進行。反應溫度可為約 50 至約 160°C，較佳為約 80 至約 140
- 10 °C，最佳為約 90 至約 120°C。反應時間可為約 1 小時至約 3 日，較佳為約 2 小時至約 2 日，最佳為約 2 小時至約 24 小時。反應物之較佳比例為 1.1:1:0.5 至約 1:1.1:0.05(V:VI:PPTS)。

- 在反應 D 中，式 VII 之萘並呋喃係於適合的溶劑(例如無水 THF)中，以丁基鋰且接著氯化酮處理，並且產生以式 I 表示之均偶合的產物。
- 15

反應 D：



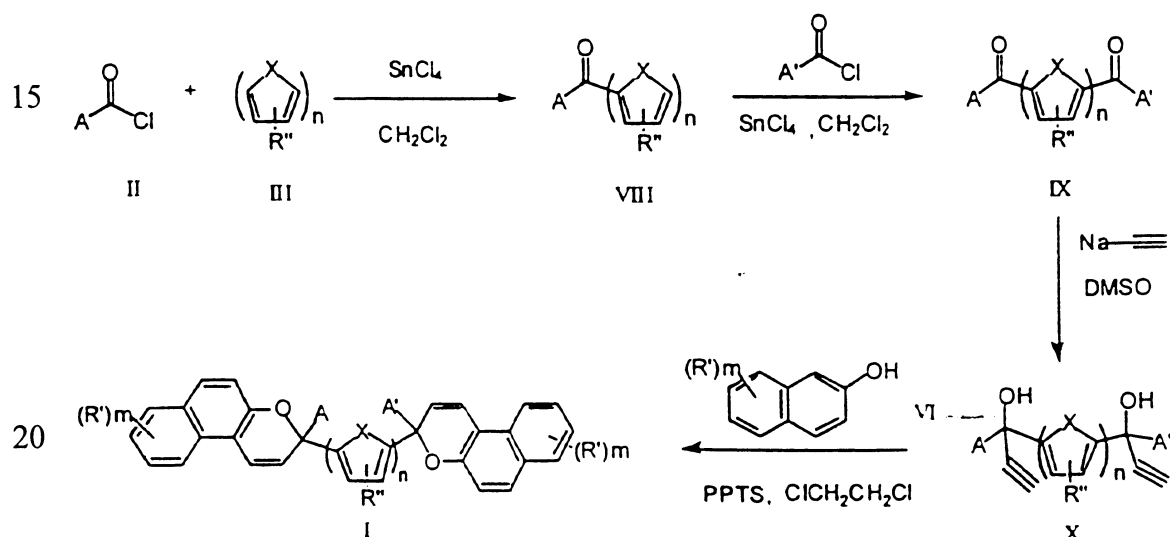
反應溫度可在介於約 -78°C 及環境溫度下進行約 5 至

五、發明說明 (11)

約 48 小時。反應物之較佳使用比例為約 1:1.1:1.1 至約 1:1.5:2(VII:BuLi:CuCl₂)。

另外且較佳地，本發明之雙-萆並呔喃化合物可以如
 5 反應 E 中所示製備。在反應 E 中，式 IX 之雙-雜芳族酮可
 藉由式 III 雜環化合物之弗里德爾-克拉夫茲反應而產生。
 當以乙炔化鈉處理時，可產生所欲之具式 IV 的雙-丙炔
 醇。於催化量之酸(例如對-甲苯磺酸吡啶("PPTS"))存在
 10 下，使式 X 之雙-丙炔醇與具式 VI 之萆酚偶合，可形成所
 欲的雙-萆並呔喃化合物。

反應 E：



本發明之雙-萆並呔喃化合物可單獨地或以與其他式 I
 化合物之混合物使用。此外，本發明之化合物可以與其他

五、發明說明 (12)

類型之已知的光致變色化合物(包含但不限於萘並呔喃、螺呔啉、一或多種非光致變色染料或其混合物)之混合物使用。此外，可添加一或多種安定劑(例如抗氧化劑)、一或多種 UV 吸收劑(例如 2-羥基苯基萘並三唑或 2-羥基苯基三嗪酮)、一或多種抗自由基劑(例如 5-乙氧基萘並呔唑)或其混合物至這些混合物，俾改善光致變色性質。

本發明化合物之一個特殊的優點為式 I 之活化的雙-萘並呔喃化合物之有色形式的吸收光譜通常展現較高的光學密度或吸收度以及較長的使用壽命(相較於具式 VII 之對應的光致變色萘並呔喃)。在溶液中，本發明之化合物為淺粉紅或黃色。當受到 UV 輻射來源(例如日光輻射或自汞或氙燈之光)活化時，本發明雙-萘並呔喃化合物之溶液快速地發展出強烈的著色效果(取決於化合物的結構，範圍為自粉紅色到紫色至藍灰色)。式 I 之雙-萘並呔喃化合物對 UV 作用之回應遠較以圖式 VII 表示之萘並呔喃(顯示於反應 C 中)為快。

取決於雙-萘並呔喃化合物之結構，本案亦提供多樣變化之褪色作用(範圍為 3 秒至 300 秒)。當褪色緩慢或長於 100 秒時，由於雙-萘並呔喃中之二個光致變色官能度完全打開之緣故，式 I 之雙-萘並呔喃化合物展現高著色性。為了製得緩慢褪色的化合物，必須使氟取代基位於 3-苯基基團之鄰位。對於某些用途而言，包含但不限於窗，緩慢褪色是必要的。

當褪色快速或小於 60 秒時，本發明之雙-萘並呔喃化

五、發明說明 (13)

合物展現較高的光學密度及較長的使用壽命(相較於具式 VII 之對應的光致變色萘並呋喃)。在鄰位處無取代作用，以及藉由放置取代基於 3-苯基基團之鄰位，可得到快速褪色效果。適合的取代基包含但不限於氟、甲氧基、甲基、乙基、苯基、呋喃基或嗎啉基。快速褪色對於廣泛種類的裝置(包含但不限於眼鏡片)是有用的。

可將本發明之雙-萘並呋喃化合物(單獨、其混合物或此等與其他種已知的光致變色化合物之混合物)引入一種可施敷或引入基質材料之組合物。組合物可包含墨水或塗料組合物。光致變色的雙-萘並呋喃化合物可以存在於有機溶劑或有機聚合物基質中。

倘若使用溶劑，則溶劑可為任何可溶解光致變色物質之溶劑。適合的溶劑包含但不限於苯、甲苯、甲基乙基酮、丙酮、乙醇、甲醇、丙醇、異丙醇、四氫呋喃、二噁烷、醋酸乙酯、乙二醇、二甲苯、環己烷、N-甲基吡咯烷酮等及其混合物。當溶解於氯仿時，相較於以式 VII 表示之對應的萘並呋喃前驅體，本發明之化合物具有遠較大的莫耳消光係數(ϵ)，因而可阻擋更多輻射線。

用於本發明化合物之基質材料可為任何展現所需光致變色特性之材料。

通常，基質材料將為有機材料，且較佳為透明的或光學上透明的有機材料。此類材料包含但不限於聚合物、共聚物或其混合物。適合的基質材料包含但不限於：聚(碳酸烯丙基酯)、聚環氧化物、聚丙烯酸酯、聚乙烯、聚

五、發明說明 (14)

- 丙烯、聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸(C₁-C₁₂)
 烷基酯、聚甲基丙烯酸氧伸烷基酯、纖維素醋酸酯、纖維
 素三醋酸酯、纖維素醋酸丁酸酯、乙醯基纖維素、聚(醋
 酸乙烷基酯)、聚(乙烷基醇)、聚胺基甲酸酯、聚硫代胺基
 5 甲酸酯、聚矽氧烷、聚醯胺、聚苯乙烯及共聚合物(包含
 但不限於丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、乙
 二醇雙甲基丙烯酸酯、醋酸乙烷基酯、乙烷基縮丁醛、胺
 基甲酸酯、硫代胺基甲酸酯、一縮二乙二醇雙(烯丙基碳
 酸酯)、一縮二乙二醇二甲基丙烯酸酯、二異丙烯基苯等
 10 及其組合)。

通常，本發明之化合物係藉由任何習用的方法合併至
 基質材料中，包含但不限於溶解、分散、與其他基質材料
 成分之聚合反應、合併至施敷至有機基質材料一個表面之
 塗料，或其組合。另外，化合物可吸收至基質材料的表
 15 面。再者，使用許多方法(例如噴淋塗覆、旋轉塗覆、散
 佈塗覆、幕塗覆、外被或浸漬塗覆)可將化合物塗覆至基
 質材料上。

本發明之雙-苯並呋喃化合物及其混合物可用於其中
 通常使用有機光致變色物質之應用中，例如光學透鏡及平
 20 面透鏡、防護面罩、護目鏡、照相機透鏡、窗、汽車透明
 物、墨汁(例如含有用以寫與印刷之光致變色染料之液體
 或糊漿)、裝飾物體(例如塑膠膠片及板片)、紡織品及塗料
 組合物(例如油漆)及在安全文件(例如護照、駕照、鈔票及
 其類似物)上之驗證標記。此中定義之塗料組合物包含聚

五、發明說明 (15)

合塗料組合物，其係製自例如聚甲基丙烯酸酯、聚胺基甲酸酯、聚環氧樹脂及其他用以製造合成聚合物之材料。

倘若當活化時裸眼可察覺，則本發明雙-萘並呋喃化合物之用量取決於所欲的暗度。再者，特殊用量通常取決於用於合併或施敷光致變色物質之方法。通常，施敷或合併的光致變色物質愈多，則顏色強度愈大，達到特定界限。特別地，其係以數量為約 0.001 至約 20 重量%(以物體之總重量為基準)使用，俾成為物件。

本發明將藉由以下實例進一步說明，其決非用以限制本發明之範圍。許多修飾及變化對熟悉本技藝之人士而言是顯而易見的。

實例

實例 1

15 步驟 1.

於氮氣下，伴隨攪拌，逐滴地添加氯化錫(IV)(於 100 毫升二氯甲烷中)至噻吩(6.5 克，77 毫莫耳)與對-甲氧基苯甲醯氯(13.6 克，79.8 毫莫耳)(於 50 毫升二氯甲烷中)之冰冷卻的溶液。於添加後，攪拌反應混合物另外 10 分鐘，接著在室溫下攪拌 2.5 小時，倒在碎冰(200 克)上。使有機層分離，並且以二氯甲烷(15 毫升)萃取水性層。使合併的有機溶液濃縮，俾移除大部分溶劑。使殘餘液通過充填的矽膠過濾，並且以二氯甲烷清洗。移除溶劑後使留下的棕色油脂當靜置時固化。自二氯甲烷/己烷再結晶製得無色

五、發明說明 (16)

晶體。以活性炭使母液脫色，且自二氯甲烷/己烷再結晶，並且製得更多晶體。得到總計 16.48 克產物(98%)。核磁共振(“NMR”)光譜顯示所生成的產物具有與對-甲氧基苯基-噻吩-2-基-酮一致的結構。

5

步驟 2.

於水浴冷卻下，伴隨攪拌，分成數份地將懸浮於乾 DMSO(25 毫升)中之乙炔化鈉(1.37 克，33.5 毫莫耳)添加至對-甲氧基苯基-噻吩-2-基-酮(4.8 克，22 毫莫耳)中，同時汨流乙烯氣體。於添加後，在室溫下攪拌反應混合物 2 小時，倒在碎冰上，以 4 M 氫氯酸酸化，直到 pH 約 6 為止。於以二氯甲烷(20 毫升，接著 2 x 10 毫升)萃取後，使混合物通過無水硫酸鈉乾燥並且過濾。蒸發溶劑得到油脂，其係藉著使用己烷/二氯甲烷(2:1)作為溶離液對中性氧化鋁(活性 III)進行沖洗式色層分析而純化。以少量活性炭脫色，接著移除溶劑以活性炭使母液脫色，以得到相當透明的 1-(4-甲氧基苯基)-1-(噻吩-2-基)丙-2-基-1-醇作為黃棕色油脂。

10

15

20 步驟 3.

於 PPTS(0.05 毫莫耳)及 3Å 分子篩(於 5 毫升無水 1,2-二氯乙烷中)存在下，使來自步驟 2 之 1-(4-甲氧基苯基)-1-(噻吩-2-基)丙-2-基-1-醇(257 毫克，1.05 毫莫耳)與 2-萘酚(144.2 毫克，1 毫莫耳)加熱 2 小時。於真空移除大部分溶

五、發明說明 (17)

劑，並且使殘餘液通過短矽膠管柱(以二氯甲烷清洗)過濾。於移除溶劑及自二氯甲烷/己烷再結晶後，製得無色固形物(340 毫克)。NMR 顯示所生成的產物具有與 3-對-甲氧基苯基-3-(噻吩-2-基)-[3H]-茶並[2,1-b]呋喃一致的結構。

5 構。

其將用作以下所述之比較例 1。

步驟 4.

使來自步驟 3 之 3-對-甲氧基苯基-3-(噻吩-2-基)-[3H]-
10 茶並[2,1-b]呋喃(175 毫克，0.5 毫莫耳)(於 4 毫升乾 THF
中)冷卻於氮氣下之冰丙酮浴中。伴隨攪拌，逐滴地添加
丁基鋰(1.6 M，0.5 毫升)。使混合物攪拌 0.5 小時，並且
添加一份無水氯化酮(220 毫克，1.63 毫莫耳)。持續攪拌 2
小時，接著緩慢加溫至室溫，並且攪拌過夜。添加碎冰
15 (10 克)至反應混合物。於以 4 M 氫氯酸酸化直到 pH 約 1
為止後，以二氯甲烷(25 毫升，接著 2 x 10 毫升)萃取混合
物。使合併的有機物通過無水硫酸鈉乾燥。倘若任何固形
物懸浮於二氯甲烷中，則使用加熱以溶解固形物，冷卻至
室溫且接著乾燥。於移除二氯甲烷直到總體積為約 5 毫升
20 後，加熱使混合物迴流，冷卻且使在室溫下靜置。使所生
成的固形物過濾，並且以少量二氯甲烷清洗。藉著使用己
烷/二氯甲烷(1:1)對矽膠進行色層分析而收集及純化固形
物，並且自二氯甲烷/己烷再結晶。得到 121 毫克之粉紅
色固形物。NMR 光譜顯示產物具有與 5,5'-雙[3-(對-甲氧

五、發明說明 (18)

基苯基)-[3H]-萘並[2,1-b]呋喃-3-基]-2,2'-雙噻吩一致的結構。

實例 2

5 步驟 1.

除了苯基基團上之取代基以苯基替代甲氧基外，進行實例 1 中之步驟 1 至步驟 3 製程。NMR 顯示所生成的產物具有與 3-對-甲基苯基-3-(噻吩-2-基)-[3H]-萘並[2,1-b]呋喃一致的結構。

10 其將用作以下所述之比較例 2。

步驟 2.

除了使用自步驟 3 之 3-對-甲基苯基-3-(噻吩-2-基)-[3H]-萘並[2,1-b]呋喃(177 毫克，0.5 毫莫耳)替代 3-對-甲
15 氧基苯基-3-(噻吩-2-基)-[3H]-萘並[2,1-b]呋喃外，進行實例 1 中之步驟 4 製程。得到粉紅色固形物(136 毫克)。NMR 光譜顯示產物具有與 5,5'-雙[3-(對-甲基苯基)-[3H]-萘並[2,1-b]呋喃-3-基]-2,2'-雙噻吩一致的結構。

20 實例 3

步驟 1.

除了苯基基團上之取代基以 4-氟替代 4-甲氧基外，進行實例 1 中之步驟 1 至步驟 3 製程。NMR 顯示所生成的產物具有與 3-對-氟苯基-3-(噻吩-2-基)-[3H]-萘並[2,1-b]呋喃

五、發明說明 (19)

喃一致的結構。

其將用作以下所述之比較例 3。

步驟 2.

- 5 除了使用自步驟 3 之 3-對-氟苯基-3-(噻吩-2-基)-[3H]-
 萘並[2,1-b]呋喃(180 毫克, 0.5 毫莫耳)替代 3-對-甲氧基苯
 基-3-(噻吩-2-基)-[3H]-萘並[2,1-b]呋喃外, 進行實例 1 中
 之步驟 4 製程。得到黃棕色固形物(98 毫克)。NMR 光譜
10 顯示產物具有與 5,5'-雙[3-(對-氟苯基)-[3H]-萘並[2,1-b]呋
 喃-3-基]-2,2'-雙噻吩一致的結構。

實例 4

步驟 1.

- 除了苯基基團上之取代基以 2-氟替代 4-甲氧基外, 進
15 行實例 1 中之步驟 1 至步驟 3 製程。NMR 顯示所生成的
 產物具有與 3-鄰-氟苯基-3-(噻吩-2-基)-[3H]-萘並[2,1-b]呋
 喃一致的結構。

其將用作以下所述之比較例 4。

- 20 步驟 2.

 除了使用自步驟 3 之 3-鄰-氟苯基-3-(噻吩-2-基)-[3H]-
 萘並[2,1-b]呋喃(180 毫克, 0.5 毫莫耳)替代 3-對-甲氧基苯
 基-3-(噻吩-2-基)-[3H]-萘並[2,1-b]呋喃外, 進行實例 1 中
 之步驟 4 製程。得到粉紅色固形物(130 毫克)。NMR 光譜

五、發明說明 (20)

顯示產物具有與 5,5'-雙[3-(鄰-氟苯基)-[3H]-萘並[2,1-b]呋喃-3-基]-2,2'-雙噻吩一致的結構。

實例 5

5 步驟 1.

於氮氣下，伴隨攪拌，逐滴地添加氯化錫(IV)(於 100 毫升二氯甲烷中)至雙噻吩(2 克，12 毫莫耳)與對-甲氧基苯甲醯氯(2.72 克，16 毫莫耳)(於 25 毫升二氯甲烷中)之冰冷卻的溶液。於添加後，攪拌反應混合物另外 10 分鐘，
10 接著在室溫下攪拌 2 小時，倒在碎冰(100 克)上。使有機層分離。以二氯甲烷(15 毫升)萃取水性層。使合併的有機溶液濃縮，俾移除大部分溶劑。使殘餘液通過充填的矽膠過濾，並且以二氯甲烷/醋酸乙酯(10:1)清洗。移除溶劑後使留下的油脂當靜置時固化。自二氯甲烷/己烷再結晶產生黃綠色晶體(4.06 克)。核磁共振(NMR)光譜顯示所生成的產物具有與(2,2'-雙噻吩-5-基)-對-甲氧基苯基酮一致的結構。
15

步驟 2.

20 除了使用(2,2'-雙噻吩-5-基)-對-甲氧基苯基酮替代對-甲氧基苯基-噻吩-2-基-酮外，進行實例 1 中之步驟 2 製程。得到黃棕色油脂。核磁共振(NMR)光譜顯示顯示所生成的產物具有與 1-(2,2'-雙噻吩-5-基)-1-(4-甲氧基苯基)丙-2-基-1-醇一致的結構。

五、發明說明 (21)

步驟 3.

除了使用 1-(2,2'-雙噻吩-5-基)-1-(4-甲氧基苯基)丙-2-基-1-醇替代 1-(4-甲氧基苯基)-1-(噻吩-2-基)丙-2-基-1-醇外，進行實例 1 中之步驟 3 製程。得到淺紫色固形物。NMR 光譜顯示產物具有與 3-(2,2'-雙噻吩-5-基)-3-(對-甲氧基苯基)-[3H]-萘並[2,1-b]呋喃一致的結構。

其將用作以下所述之比較例 5。

10 步驟 4.

除了使用 3-(2,2'-雙噻吩-5-基)-3-(對-甲氧基苯基)-[3H]-萘並[2,1-b]呋喃(230 毫克，0.51 毫莫耳)替代 3-對-甲氧基苯基-3-(噻吩-2-基)-[3H]-萘並[2,1-b]呋喃外，進行實例 1 中之步驟 4 製程。得到黃綠色固形物(191.6 毫克)。

15 NMR 光譜顯示所生成的產物具有與 5,5''-雙[(對-甲氧基苯基)-[3H]-萘並[2,1-b]呋喃-3-基]-[2,2',5',2'',5'',2''']-四噻吩一致的結構。

實例 6

20 步驟 1.

除了使用 2-萘甲醯氯(3.05 克，16 毫莫耳)替代對-甲氧基苯甲醯氯外，進行實例 5 中之步驟 1 製程。得到黃色固形物(3.18 克)。NMR 顯示所生成的產物具有與(2,2'-雙噻吩-5-基)-(萘-2-基)酮一致的結構。

五、發明說明（22）

步驟 2.

除了使用(2,2'-雙噻吩-5-基)-(萘-2-基)酮替代對-甲氧基苯基-(噻吩-2-基)-酮外，進行實例 1 中之步驟 2 製程。

- 5 得到黃棕色油脂。NMR 光譜顯示所生成的產物具有與 1-(2,2'-雙噻吩-5-基)-1-(萘-2-基)丙-2-基-1-醇一致的結構。

步驟 3.

- 除了使用 1-(2,2'-雙噻吩-5-基)-1-(萘-2-基)丙-2-基-1-醇替代 1-(4-甲氧基苯基)-1-(噻吩-2-基)丙-2-基-1-醇外，進行實例 1 中之步驟 3 製程。得到黃橙色固形物。NMR 光譜顯示產物具有與 3-(2,2'-雙噻吩-5-基)-3-(萘-2-基)-[3H]-萘並[2,1-b]呋喃一致的結構。
- 10

其將用作以下所述之比較例 6。

15

步驟 4.

- 除了使用 3-(2,2'-雙噻吩-5-基)-3-(萘-2-基)-[3H]-萘並[2,1-b]呋喃(237 毫克，0.5 毫莫耳)替代 3-對-甲氧基苯基-3-(噻吩-2-基)-[3H]-萘並[2,1-b]呋喃外，進行實例 1 中之步驟 4 製程。得到黃綠色固形物(208 毫克)。NMR 光譜顯示所生成的產物具有與 5,5'''-雙[(萘-2-基)-[3H]-萘並[2,1-b]呋喃-3-基]-[2,2',5',2'',5'',2''']-四噻吩一致的結構。
- 20

光致變色性質分析

五、發明說明 (23)

將實例 1 至 6 之苯並呋喃化合物溶解於氯仿中(5.0 x 10⁻⁵ 莫耳/升)，接著曝露於 UV 輻射(366 毫微米)4 小時。以 Varian Cary 50 光譜儀記錄 UV 光譜。莫耳消光係數(ε)、吸收最大值(λ_{max})則給定於表 1 中。

5 藉著使光致變物質之溶液暴露於 UV 輻射(366 毫微米，自 3 瓦 UV 燈)，並且以 1 小時間距監測光學密度之變化。於試驗前，以 UV 輻射活化光致變物質之溶液 1 小時。藉由 UV 輻射(366 毫微米)150 秒取得飽和光學密度(ΔOD@飽和)。

10 表 1

化合物 實例	λ _{max} /nm(ε/dm ⁻³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)*	λ _{max} /nm**
1	306sh (25700), 318 (32340), 334sh (27610)	534
2	306sh (25700), 318 (32340), 334sh (27610)	530
3	306 (25480), 318 (32620), 332sh (27400)	525
4	306sh (22490), 318 (30670), 336sh (25560)	520,580
5	304 (15280), 318 (17450), 366sh (28360), 407 (40300)	560
6	305 (16660), 318 (17730), 366sh (28220), 410 (40780)	555
比較例 1	304 (5830), 318 (6990), 347 (4750), 359 (4490)	492
比較例 2	303 (5610), 318 (6930), 348 (4720), 359 (4420)	480
比較例 3	304 (5590), 317 (6860), 347 (4580), 358 (4330)	471
比較例 4	304 (5550), 317 (6720), 346 (4440), 357 (4260)	459
比較例 5	307sh (20350), 318 (22830)	525
比較例 6	307sh (21660), 318 (15510)	522

*密閉形式之吸收最大值
**開放形式之吸收最大值

五、發明說明（24）

表 1 之結果顯示化合物 I 具有較高的莫耳消光係數，因而較化合物 VII 阻擋更多的 UV 光。

表 2

化合物實例*	ΔOD@飽和	T _{1/2} (小時)**
3	0.70	14.6
比較例 3	0.58	6.5

5 * 化合物 3 (5.0 x 10⁻⁵ 莫耳/升)及比較例 3 (5.0 x 10⁻⁵ 莫耳/升)，於氣仿中

** 於以 UV 輻射(366 毫微米)之連續輻射條件下，光致變色之使用壽命，其係定義為光學密度變化(ΔOD)降至初值一半之時間。

10 表 2 之結果顯示化合物 I 較化合物 VII 提供更多暗度及遠更長的壽命。

四、中文發明摘要（發明之名稱：

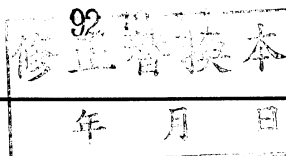
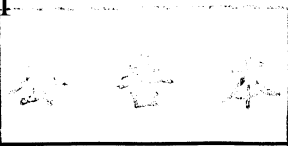
光致變色之雙-萘並呋喃化合物及其製造方法

本發明係提供光致變色之雙-萘並呋喃化合物以及其製造方法及其用途。當藉由 UV 光之來源活化時，本發明之雙-萘並呋喃化合物展現廣泛範圍之顏色，即自粉紅色到紫色至藍灰色。此外，本發明之雙-萘並呋喃化合物展現廣泛的著色能力、對於活化作用之顏色變化且還原至初顏色二者之快速回應以及良好的耐疲勞性。

英文發明摘要（發明之名稱：

Photochromic bis-naphthopyran compounds and methods for their manufacture

The invention provides photochromic bis-naphthopyran compounds as well as methods for their manufacture and their use. The bis-naphthopyran compounds of the invention exhibit a wide range of color, i.e., from pink to purple to blue gray, upon activation by a source of UV light. Additionally, the bis-naphthopyran compounds of the present invention exhibit broad coloration ability, fast response as to both color change on activation and the return to original color, and good fatigue-resistance.



六、申請專利範圍

專利申請案第 91119985 號

ROC Patent Appln. No. 91119985

修正後無劃線之申請專利範圍中文本 - 附件(三)

Amended Claims in Chinese - Encl.(III)

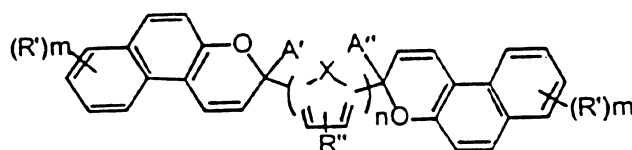
5

(民國 92 年 12 月 11 日送呈)

(Submitted on December 11, 2003)

1. 一種具下式之雙-萘並呋喃化合物：

10



其中 X 為硫或氧；

15

R'、R'' 為相同或相異，且每一獨立地為氫、羥基、鹵素、硝基、氰基、烯丙基、線型或具支鏈之(C₁-C₂₀)烷基、(C₃-C₂₀)環烷基、(C₁-C₂₀)烷氧基、(C₁-C₂₀)烷基乙炔基、苯基乙炔基、(C₁-C₂₀)烯基、苯基乙烯基、鹵(C₁-C₂₀)烷基、鹵(C₃-C₂₀)環烷基、鹵(C₁-C₂₀)

20

烷氧基、芳基、芳氧基或視情況以(C₁-C₆)烷基或(C₁-C₆)烷氧基取代之雜芳基；芳烷基或雜芳烷基；視情況以(C₁-C₆)烷基或(C₁-C₆)烷氧基取代之具 5 或6 個原子之含氮雜環性環；-N(R₁)R₂、CON(R₁)R₂，其中 R₁ 及 R₂ 可相同或相異，且每一獨立地為氫、

25

(C₁-C₂₀)烷基、(C₃-C₂₀)環烷基及視情況經取代的苯基；-OCOR、-COOR 或 -COR，其中 R 代表氫、(C₁-C₂₀)烷基、(C₃-C₂₀)環烷基或視情況以(C₁-C₆)烷基或(C₁-C₆)烷氧基取代之芳基或雜芳基；

六、申請專利範圍

A'、A''可相同或相異，且每一獨立地為：

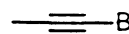
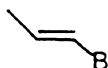
線型或具支鏈之(C₁-C₁₂)烷基、(C₃-C₁₂)環烷基、芳基(C₁-C₆)烷基或雜芳基(C₁-C₆)烷基、(C₁-C₆)烷氧基(C₁-C₆)烷基、(C₁-C₁₂)烷氧基、鹵(C₁-C₁₂)烷基、(C₁-C₁₂)鹵烷氧基、(C₁-C₁₂)烷基硫基；

視情況經取代的芳基基團；

視情況經取代的雜芳基基團；

具下式之基團：

10



或

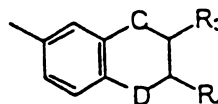
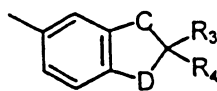
其中 B 為氫、(C₁-C₁₂)烷基或視情況經取代的芳基；

15

未經取代或單取代的吡唑基、吡啶基、咪唑基、吡唑啉基、咪唑啉基或吡啶基，每一取代基係選自由(C₁-C₆)烷基、(C₁-C₆)烷氧基、氟、氯及苯基所組成之群；

具下式之基團：

20



或

其中 C、D 可相同或相異，且每一獨立地為碳、氧、(C₁-C₁₂)烷基氮或(C₁-C₁₂)鹽基氮；R₃ 及 R₄ 每一係為氫或(C₁-C₁₂)烷基；且

六、申請專利範圍

其中苯基部分視情況以(C₁-C₁₂)烷基、(C₁-C₁₂)烷氧基、(C₁-C₁₂)鹼基、氟或氯取代；

n 為整數 1 至 8；且

m 為整數 0 至 3。

5 2. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中：

X 為硫或氧；

R'、R'' 為相同或相異，且每一獨立地為氫、硝基、氟基、烯丙基、氟、氯、溴、三氟甲基、三氯甲基、吡啶烷基、吡啶基、嗎啉基、苯基、苄基；

10 線型或具支鏈之(C₁-C₆)烷基、(C₁-C₆)烷氧基或-OCOR 或-COOR，其中 R 為氫、(C₁-C₆)烷基、(C₃-C₆)環烷基；

A'、A'' 為相同或相異，且每一獨立地為：

線型或具支鏈之(C₁-C₆)烷基、(C₃-C₆)環烷基、芳基(C₁-C₄)烷基或雜芳基(C₁-C₄)烷基、(C₁-C₆)烷氧基(C₁-C₆)烷基；

未經取代、單取代或二取代之選自苯基或萘基之芳基；

20 未經取代或單取代之雜芳基基團，其係為呋喃基、噻吩基、吡啶基、吡咯基、苯並呋喃基、苯並噻吩基、吡啶基、二苯並呋喃基、二苯並噻吩基或呋喃基，取代基係為硝基、胺基、氟基、羥基、環氧基、羥基乙氧基、甲氧基乙氧基、羥基乙氧基乙氧基、甲氧基乙氧基乙氧基、氟、氯、

六、申請專利範圍

溴、碘、乙烯基、烯丙基、三氟甲基、苯基、(C₁-C₆)烷基、(C₁-C₆)烷氧基、環(C₃-C₆)烷基、環(C₁-C₆)烷氧基、(C₁-C₆)烷胺基、二(C₁-C₆)烷胺基、二芳胺基、苯基乙炔基或苯基乙烯基；

5 N(C₁-C₆)烷基哌嗪基、N-芳基-哌嗪基、氮丙啶基、吡啶基、吡啶烷基、吡啶啉基、哌啶基、(C₁-C₄)烷基哌啶基、二(C₁-C₄)烷基哌啶基、4-哌啶基哌啶基、嗎啉基、2,6-二(C₁-C₄)烷基嗎啉基、硫代嗎啉基、硫代偶氮啉基、四氫喹啉基或吡啶基；

10 N(R₁)R₂、CON(R₁)R₂，其中 R₁ 及 R₂ 為相同或相異，且每一獨立地為氫、(C₁-C₆)烷基、(C₃-C₆)環烷基、苯基或-COR、-OCOR 或-COOR，其中 R 為氫、(C₁-C₆)烷基、(C₃-C₆)環烷基或苯基；

n 為整數 1 至 6；且

15 m 為整數 0 至 2。

3. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中：

X 為硫；

R'、R'' 為相同或相異，且每一獨立地為氫、硝基、氟基、氯、氯、溴、吡啶烷基、哌啶基、嗎啉基、
20 苯基、苄基、(C₁-C₄)烷基或(C₁-C₄)烷氧基；

A'、A'' 為相同或相異，且每一獨立地為：

線型或具支鏈之(C₁-C₄)烷基、(C₃-C₆)環烷基；

未經取代、單取代或二取代之苯基，取代基係為硝基、胺基、醯基、氟基、甲氧基、乙氧基、甲

六、申請專利範圍

- 氧基乙氧基、氟、氯、乙烯基、烯丙基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、(C₁-C₄)烷基、二(C₁-C₄)烷基胺基、哌嗪基、哌啶基、芳基哌啶基、嗎啉基、吡唑烷基、氮丙啶基、丙烯氧基、甲基丙烯氧基、
- 5 苯基乙炔基、苯基乙烯基中之一或多種；
- 未經取代或單取代之呋喃基、噻吩基或吡唑基，其係以取代基為(C₁-C₄)烷基或苯基取代；

n 為整數 1 至 4；且

m 獨立地為整數 0 至 2。

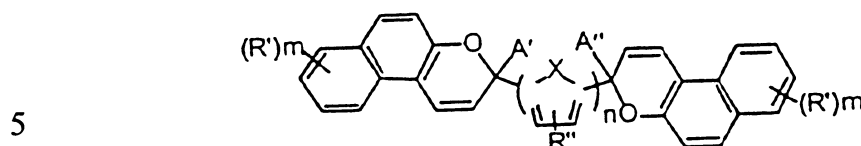
- 10 4. 一種雙-萘並哌喃化合物，其係選自以下物質所組成之群：

- 5,5'-雙[3-(對-甲氧基苯基)-[3H]-萘並[2,1-b]哌喃-3-基]-2,2'-雙噻吩、5,5'-雙[3-(對-甲基苯基)-[3H]-萘並[2,1-b]哌喃-3-基]-2,2'-雙噻吩、5,5'-雙[3-(對-氟苯基)-[3H]-萘並[2,1-b]哌喃-3-基]-2,2'-雙噻吩、5,5'-雙[3-(鄰-氟苯基)-[3H]-萘並[2,1-b]哌喃-3-基]-2,2'-雙噻吩、5,5'''-雙[3-(對-甲氧基苯基)-[3H]-萘並[2,1-b]哌喃-3-基]-[2,2',5',2'',5'',2''']-四噻吩、5,5'''-雙[3-(萘-2-基)-[3H]-萘並[2,1-b]哌喃-3-基]-[2,2',5',2'',5'',2''']-四噻吩或 5,5'''-雙[3-(鄰-氟苯基)-[3H]-萘並[2,1-b]哌喃-3-基]-[2,2',5',2'',5'',2''']-四噻吩。
- 15
- 20

5. 如申請專利範圍第 1、2、3 或 4 項之化合物，尚含有選自由萘並哌喃、螺呋啉、一或多種非光致變色染料或其混合物所組成之群之光致變色化合物。

六、申請專利範圍

6. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其用於眼科鏡片，其係包含下式之化合物：



其中 X 為硫或氧；

- 10 R'、R'' 為相同或相異，且每一獨立地為氫、羥基、鹵素、硝基、氰基、烯丙基、線型或具支鏈之 (C₁-C₂₀) 烷基、(C₃-C₂₀) 環烷基、(C₁-C₂₀) 烷氧基、(C₁-C₂₀) 烷基乙炔基、苯基乙炔基、(C₁-C₂₀) 烯基、苯基乙烯基、鹵 (C₁-C₂₀) 烷基、鹵 (C₃-C₂₀) 環烷基、鹵 (C₁-C₂₀) 烷氧基、芳基、芳氧基或視情況以 (C₁-C₆) 烷基或 (C₁-C₆) 烷氧基取代之雜芳基；芳烷基或雜芳烷基；視情況以 (C₁-C₆) 烷基或 (C₁-C₆) 烷氧基取代之具 5 或 6 個原子之含氮雜環性環；-N(R₁)R₂、CON(R₁)R₂，其中 R₁ 及 R₂ 可相同或相異，且每一獨立地為氫、(C₁-C₂₀) 烷基、(C₃-C₂₀) 環烷基及視情況經取代的苯基；-OCOR、-COOR 或 -COR，其中 R 代表氫、(C₁-C₂₀) 烷基、(C₃-C₂₀) 環烷基或視情況以 (C₁-C₆) 烷基或 (C₁-C₆) 烷氧基取代之芳基或雜芳基；

A'、A'' 可相同或相異，且每一獨立地為：

線型或具支鏈之 (C₁-C₁₂) 烷基、(C₃-C₁₂) 環烷基、芳

六、申請專利範圍

基(C₁-C₆)烷基或雜芳基(C₁-C₆)烷基、(C₁-C₆)烷
氧基(C₁-C₆)烷基、(C₁-C₁₂)烷氧基、鹵(C₁-C₁₂)烷
基、(C₁-C₁₂)鹵烷氧基、(C₁-C₁₂)烷基硫基；

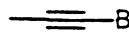
視情況經取代的芳基基團；

5 視情況經取代的雜芳基基團；

具下式之基團：



或

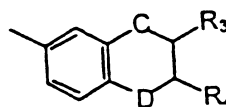
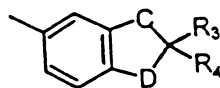


10 其中 B 為氫、(C₁-C₁₂)烷基或視情況經取代的芳
基；

未經取代或單取代的吡唑基、吡啶基、咪唑基、
吡唑啉基、咪唑啉基或吡啶基，每一取代基係
選自由(C₁-C₆)烷基、(C₁-C₆)烷氧基、氟、氯及

15 苯基所組成之群；

具下式之基團：



20 其中 C、D 可相同或相異，且每一獨立地為碳、
氧、(C₁-C₁₂)烷基氮或(C₁-C₁₂)鹼基氮；R₃ 及 R₄
每一係為氫或(C₁-C₁₂)烷基；且
其中苯基部分視情況以(C₁-C₁₂)烷基、(C₁-C₁₂)烷
氧基、(C₁-C₁₂)鹼基、氟或氯取代；

六、申請專利範圍

n 為整數 1 至 8；且

m 為整數 0 至 3。

7. 如申請專利範圍第 6 項之化合物，其中：

X 為硫或氧；

- 5 R'、R'' 為相同或相異，且每一獨立地為氫、硝基、氰基、烯丙基、氟、氯、溴、三氟甲基、三氯甲基、吡唑烷基、哌啶基、嗎啉基、苯基、苄基；線型或具支鏈之(C₁-C₆)烷基、(C₁-C₆)烷氧基或-OCOR 或-COOR，其中 R 為氫、(C₁-C₆)烷基、(C₃-C₆)環烷基；
- 10 A'、A'' 為相同或相異，且每一獨立地為：

線型或具支鏈之(C₁-C₆)烷基、(C₃-C₆)環烷基、芳基(C₁-C₄)烷基或雜芳基(C₁-C₄)烷基、(C₁-C₆)烷氧基(C₁-C₆)烷基；

- 15 未經取代、單取代或二取代之選自苯基或萘基之芳基；

未經取代或單取代之雜芳基基團，其係為呋喃基、噻吩基、吡唑基、吡啶基、苯並呋喃基、苯並噻吩基、吡啶基、二苯並呋喃基、二苯並噻吩基或呋喃基，取代基係為硝基、胺基、氰基、羥基、環氧基、羥基乙氧基、甲氧基乙氧基、羥基乙氧基乙氧基、甲氧基乙氧基乙氧基、氟、氯、溴、碘、乙烯基、烯丙基、三氟甲基、苯基、(C₁-C₆)烷基、(C₁-C₆)烷氧基、環(C₃-C₆)烷基、環(C₁-

20

六、申請專利範圍

- C₆)烷氧基、(C₁-C₆)烷基胺基、二(C₁-C₆)烷基胺基、二芳胺基、苯基乙炔基或苯基乙烯基；
- N(C₁-C₆)烷基哌嗪基、N-芳基-哌嗪基、氮丙啶基、吡啶基、吡啶烷基、吡啶啉基、哌啶基、(C₁-C₄)烷基哌啶基、二(C₁-C₄)烷基哌啶基、4-哌啶基哌啶基、嗎啉基、2,6-二(C₁-C₄)烷基嗎啉基、硫代嗎啉基、硫代偶氮啉基、四氫喹啉基或吡啶基；
- N(R₁)R₂、CON(R₁)R₂，其中 R₁ 及 R₂ 為相同或相異，且每一獨立地為氫、(C₁-C₆)烷基、(C₃-C₆)環烷基、苯基或-COR、-OCOR 或-COOR，其中 R 為氫、(C₁-C₆)烷基、(C₃-C₆)環烷基或苯基；
- n 為整數 1 至 6；且
- m 為整數 0 至 2。
8. 如申請專利範圍第 6 項之化合物，其中：
- X 為硫；
- R'、R'' 為相同或相異，且每一獨立地為氫、硝基、氰基、氟、氯、溴、吡啶烷基、哌啶基、嗎啉基、苯基、苄基、(C₁-C₄)烷基或(C₁-C₄)烷氧基；
- A'、A'' 為相同或相異，且每一獨立地為：
- 線型或具支鏈之(C₁-C₄)烷基、(C₃-C₆)環烷基；
- 未經取代、單取代或二取代之苯基，取代基係為硝基、胺基、醯基、氰基、甲氧基、乙氧基、甲氧基乙氧基、氟、氯、乙烯基、烯丙基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、(C₁-C₄)烷基、二(C₁-C₄)烷基胺

六、申請專利範圍

基、哌嗪基、哌啶基、芳基哌啶基、嗎啉基、吡唑烷基、氮丙啶基、丙烯氧基、甲基丙烯氧基、苯基乙炔基、苯基乙烯基中之一或多種；

未經取代或單取代之呋喃基、噻吩基或吡唑基，

5 其係以取代基為(C₁-C₄)烷基或苯基取代；

n 為整數 1 至 4；且

m 獨立地為整數 0 至 2。

9. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其用於眼科鏡片，其係含有選自由以下物質所組成之群之化合物：

10 5,5'-雙[3-(對-甲氧基苯基)-[3H]-萘並[2,1-b]哌喃-3-基]-2,2'-雙噻吩、5,5'-雙[3-(對-甲基苯基)-[3H]-萘並[2,1-b]哌喃-3-基]-2,2'-雙噻吩、5,5'-雙[3-(對-氟苯基)-[3H]-萘並[2,1-b]哌喃-3-基]-2,2'-雙噻吩、5,5'-雙[3-(鄰-氟苯基)-[3H]-萘並[2,1-b]哌喃-3-基]-2,2'-雙噻吩、5,5''-雙[3-(對-甲氧基苯基)-[3H]-萘並[2,1-b]哌喃-3-基]-[2,2',5',2'',5'',2''']-四噻吩、5,5''-雙[3-(萘-2-基)-[3H]-萘並[2,1-b]哌喃-3-基]-[2,2',5',2'',5'',2''']-四噻吩或 5,5''-雙[3-(鄰-氟苯基)-[3H]-萘並[2,1-b]哌喃-3-基]-[2,2',5',2'',5'',2''']-四噻吩。

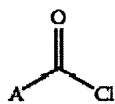
20 10.如申請專利範圍第 6、7、8 或 9 項之化合物，尚含有選自由萘並哌喃、螺呋啉、一或多種非光致變色染料或其混合物所組成之群之光致變色化合物。

11.一種製造申請專利範圍第 1 項之雙-萘並哌喃化合物之方法，其包含步驟：

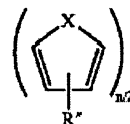
25 1) 將式 II 之酸性氯化物及式 III 之雜環化合物溶解於

六、申請專利範圍

二氯甲烷中，及於路易士酸存在下反應，

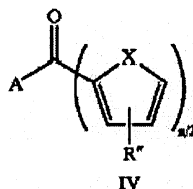


II



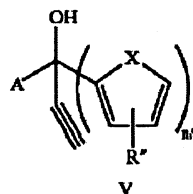
III

5 以形成式 IV 之對應的經取代芳族酮，



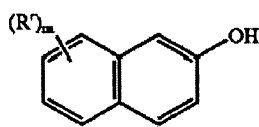
IV

2) 在室溫下，式(IV)之雜芳族酮於適合的溶劑中與乙
10 炔化鈉反應，以形成式 V 之對應的丙炔醇，



V

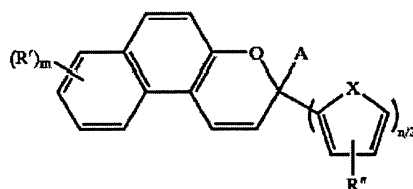
3) 式 V 之丙炔醇於催化量之酸存在下可與式 VI 之萆
15 酚耦合，



VI

六、申請專利範圍

以形成式 VII 之萘並呔喃，



VII

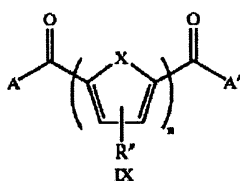
5 或者，可使用 3 Å 分子篩在非極性溶劑存在下、50 to 160°C 溫度下進行反應 1 小時至 3 日，其中丙炔醇：萘酚：酸之比例為 1.1:1:0.5 至 1:1.1:0.05，

4) 式 VII 之萘並呔喃於適合的溶劑中以丁基鋰及接著
10 氯化銅在 -78°C 至環境溫度下進行處理，其中萘並呔喃：丁基鋰：氯化銅之比例為 1:1.1:1.1 至 1:1.5:2，以形成所希望的式 I 之雙-萘並呔喃化合物；

或步驟：

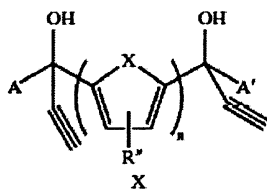
5) 藉由式 III 雜環化合物之弗里德爾-克拉夫茲反應產生的式 IX 之雙-雜芳族酮以乙炔鈉處理，

15



以形成所希望的式 X 之雙-丙炔醇，

六、申請專利範圍



及接著於催化量之酸存在下該式 X 之雙-丙炔醇與式 VI 之萘酚偶合，以形成所希望的式 I 之雙-萘並呔喃，

5

其中，上述取代基 A'，A''，R'，R''，X，m 及 n 如申請專利範圍第 1 項中定義者。