

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
4. Mai 2006 (04.05.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2006/045495 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09K 9/02 (2006.01) C07D 311/94 (2006.01)  
C07D 498/04 (2006.01) G02B 5/23 (2006.01)  
C07D 493/04 (2006.01) B29D 11/00 (2006.01)  
C07D 311/92 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/011202

(22) Internationales Anmeldedatum:  
18. Oktober 2005 (18.10.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 051 509.3  
21. Oktober 2004 (21.10.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **RODENSTOCK GMBH** [DE/DE]; Isartalstrasse 43,  
80469 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MELZIG, Manfred** [DE/DE]; Sommerstrasse 20, 82234 Wessling (DE).  
**ROHLFING, Yven** [DE/DE]; Peissenbergstrasse 1, 81547  
München (DE). **WEIGAND, Udo** [DE/DE]; Menzinger-  
strasse 21, 80638 München (DE).

(74) Anwalt: **HOCK, Joachim**; Müller-Boré & Partner,  
Grafinger Strasse 2, 81671 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY,  
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO,  
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,  
SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,  
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PHOTOCHROMIC H-ANNELLATED BENZO[F]CHROME-DERIVATIVES

(54) Bezeichnung: PHOTOCHROME H-ANNELLIERTE BENZO[F]CHROMEN-DERIVATE

(57) Abstract: The invention relates to specific photochromic h-annellated benzo[f]chrome-derivatives, in addition to the use thereof in all types of plastic, in particular for ophthalmic purposes. The invention relates specifically to photochromic compounds derived from benzo[f]chromenes, said compounds comprising in their closed form particular long wave length absorptions maxima and good performance in the open, coloured form, whereby good harmony is achieved with the indenonaphthopyranes which are diffused in said phototropic glass in applications of phototropic glass.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft spezifische photochrome h-annellierte Benzo[f]chromen-Derivate sowie deren Verwendung in Kunststoffen aller Art, insbesondere für ophthalmische Zwecke. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung von Benzo[f]chromenen abgeleitete photochrome Verbindungen, die in der geschlossenen Form besonders langwellige Absorptionsmaxima bei gleichzeitig guter Leistungsfähigkeit in der offenen, farbigen Form aufweisen, wodurch sie bei Anwendung in phototropen Gläsern mit den darin verbreitet eingesetzten Indenonaphthopyranen gut harmonisieren.



WO 2006/045495 A1

### Photochrome h-annellierte Benzo[f]chromen-Derivate

5 Die vorliegende Erfindung betrifft spezifische photochrome h-annellierte Benzo[f]chromen-Derivate sowie deren Verwendung in Kunststoffen aller Art, insbesondere für ophthalmische Zwecke. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung von Benzo[f]chromenen abgeleitete photochrome Verbindungen, die in der geschlossenen Form besonders langwellige Absorptionsmaxima bei gleichzeitig  
10 guter Leistungsfähigkeit in der offenen, farbigen Form aufweisen, wodurch sie bei Anwendung in phototropen Gläsern mit den darin verbreitet eingesetzten Indenonaphthopyranen gut harmonisieren.

Es sind verschiedene Farbstoffklassen bekannt, die bei Bestrahlung mit Licht bestimmter Wellenlängen, insbesondere Sonnenstrahlen, reversibel ihre Farbe  
15 wechseln. Dies rührt daher, dass diese Farbstoffmoleküle durch Energiezufuhr in Form von Licht in einen angeregten farbigen Zustand übergehen, den sie bei Unterbrechung der Energiezufuhr wieder verlassen, wodurch sie in ihren farblosen oder zumindest kaum gefärbten Normalzustand zurückkehren. Zu diesen photochromen Farbstoffen gehören beispielsweise die Naphthopyrane, die im Stand der  
20 Technik mit verschiedenen Substituenten bereits beschrieben wurden.

Pyrane, speziell Naphthopyrane und von diesen abgeleitete größere Ringsysteme, sind photochrome Verbindungen, die bis heute Gegenstand intensiver Untersuchungen sind. Obwohl bereits im Jahr 1966 erstmals zum Patent angemeldet (US  
25 3,567,605), konnten erst in den 90er Jahren Verbindungen entwickelt werden, die für den Einsatz in Brillengläsern geeignet erschienen.

Der Weltmarkt für photochrome Brillengläsern, sowohl aus Silikat wie aus Kunststoff, wird von den Farben grau und braun beherrscht. Färbungen wie grün, blau,  
30 magenta, orange oder gelb spielen eine völlig untergeordnete Rolle.

- 2 -

Bei allen derzeit auf dem Markt befindlichen photochromen Kunststoffgläsern werden diese beiden Farben durch Mischungen von mindestens zwei photochromen Farbstoffen erzielt. Diese können, wie in US 6,306,3126 dargelegt, in zwei Gruppen eingeteilt werden, nämlich in solche, deren längstwelliges Absorptionsmaximum oberhalb von 550 nm liegt, die also im angeregten Zustand eine violette, blaue bis grüne Transmissionsfarbe ergeben, und in solche, deren längstwelliges Absorptionsmaximum unterhalb 550 nm liegt. Deren Transmissionsfarbe reicht von gelb über orange bis rot.

10 Zur ersten Gruppe zählen von 1-Naphtholen abgeleitete 2H-Naphthopyrane und ihre davon durch Anellierung abgeleiteten höheren analogen Derivate. Diese sind beispielsweise in US 5,698,141, US 5,723,072, US 6,146,554, US 6,225,466, US 6,331,625 bzw. US 6,340,765 beschrieben. Zu anderen Klassen gehörende photochrome Verbindungen, wie in US 4,931,220 oder EP 0 600 688 beschrieben, weisen zwar Absorptionsmaxima oberhalb von 550 nm auf, sind aber wegen ihrer geringen Lebensdauer bzw. der geringen Bandbreite der langwelligen Absorption nicht mehr im kommerziellen Einsatz. Die langwellig absorbierenden photochromen Farbstoffe aller derzeit auf dem Markt erhältlichen grauen oder braunen photochromen Kunststoffgläser (z.B. Rodenstock Perfalit ColorMatic Extra<sup>®</sup> - seit 1999 -, Transitions Next Generation<sup>®</sup> - seit 2002 -, Hoya Solio<sup>®</sup> 1,55 - seit 2004) gehören zu den vorstehend von 1-Naphtholen abgeleiteten Verbindungen.

Zur zweiten Gruppe gehörende Farbstoffe sind meist in 2-Stellung Aryl- oder Heteroaryl substituierte 3H-Benzo- bzw. 3H-Naphthopyrane, welche von 2-Naphtholen abgeleitet sind, wie in US 5,244,602, US 5,427,774, US 5,552,090, US 5,552,091, US 5,585,042 und WO 97/20239 beschrieben. Auch die in US 4,826,977 beschriebenen Spiroadamantan-substituierten Verbindungen gehören in diese Gruppe. Von 1-Naphtholen abgeleitete 2H-Naphtho[1,2-b]pyrane sind nur verwendbar, wenn die offene Form durch Substitution in 5-Stellung des Systems sterisch gehindert ist, wie in EP 1 248 778 beschrieben. Ohne diese Hinderung ist die Aufhellung für die Verwendung in Brillengläsern zu langsam.

- 3 -

Im Handel erhältliche photochrome Verbindungen, wie Reversacol Sunflower, Corn Yellow, Flame und Ruby (James Robinson) oder CNN-4 und CNN-8 (Tokuyama Soda) sind in EP 0 691 965 und US 6,719,926 beschrieben. Diese Verbindungen besitzen alle in 6-Stellung des Naphthopyransystems eine Aminogruppe, zumeist Piperidin oder Morpholin, die eine sehr hohe molare Extinktion (IOD > 1,5) im Absorptionsmaximum ergibt. Ohne diese funktionale Gruppe liegt der Wert um etwa 1,5 niedriger. Leider hat dieses stark polare Substitutionsmuster eine ausgeprägte Solvatochromie zur Folge, so dass ein Teil des eingesetzten Farbstoffs in der festen Lösung (Kunststoffmatrix) in der offenen Form vorliegt.

5 Dies zeigt sich in leicht farbigen Gläsern auch unter völligem Ausschluss von Anregungslicht. Zudem ist auch die Transmission nach  $V_\lambda$  um 4-10% herabgesetzt. Beispielhaft seien hier vor allem die braunen Varianten von Rodenstock ColorMatic Extra<sup>®</sup> und Hoya Solio<sup>®</sup> 1,55 genannt.

15 Ein weiterer Nachteil ist die im Vergleich zu den Farbstoffen der ersten Gruppe um 20-25 nm hypsochrom verschobene Absorption der geschlossenen Form. Die Abstimmung der Komposition, d.h. die jeweiligen Konzentrationen der eingesetzten photochromen Farbstoffe, zur Erzielung einer grauen oder braunen Farbe erfolgt derart, dass die Wunschfarbe im normalen direkten oder indirekten Sonnen-

20 licht erreicht wird. Wird der ganz kurzwellige Anteil des sichtbaren Sonnenlichts (380-400 nm) selektiv gefiltert oder geblockt, z.B. durch wärmedämmend beschichtetes Fensterglas oder Verbundglas in Kraftfahrzeugen, so nehmen die Gläser im Falle eines grauen Glases eine blaue bzw. im Falle eines braunen Glases eine graue Farbe an. Dies kann in taghellen Räumen bei den heute am Markt

25 erhältlichen photochromen Kunststoffgläsern gut beobachtet werden und ist ein kosmetischer Nachteil.

In WO 02/22594 sind Verbindungen beschrieben, die aufgrund ihrer Struktur zwar eine längerwellige Absorption der geschlossenen Form aufweisen. Der wesentliche Aspekt liegt hier jedoch in der Bereitstellung leistungsstarker langwellig absorbierender, also violetter bis blauer Farbstoffe, d.h. die eine längerwellige Absorption der offenen Form aufweisen. Dies wurde durch die Einführung von Ami-

30

- 4 -

nosubstituenten in das Naphthopyransystem erreicht. Diese Verbindungen weisen längstwellige Absorptionsmaxima der offenen Form auf, die nicht unterhalb 540 nm liegen. Ein Nachteil ist jedoch auch hier wieder die Vorfärbung bei der Verwendung in Brillenglas-Kunststoffmaterialien.

5

US 5,869,658 beschreibt Verbindungen ähnlicher Grundstruktur, deren offene Form im gewünschten Spektralbereich absorbiert. In dieser Schrift werden jedoch nur Indeno-annelierte Naphtho[2,1-b]pyrane behandelt, die zudem in 6-Stellung durch eine Alkoxygruppe substituiert sind. Dies ist durch die Synthese zwingend notwendig, da der Ringschluss ohne einen aktivierenden Substituenten, der die Verknüpfungsstelle in p-Position nucleophil macht, nicht stattfindet. Größere an-

10 nnelierte Ringsysteme als der 5-Ring sind nicht beschrieben und auf diesem Weg nicht möglich. Zudem sind die Aufhellgeschwindigkeiten sehr hoch. Dies führt bei Belichtung im Gleichgewicht nur zu einem geringen Anteil offener, d.h. farbiger

15 Moleküle. Die Eindunkelungsleistung ist gering ( $\Delta OD < 0,5$ ). Ebenso ist die Absorption der geschlossenen Form mit Maxima zumeist unter 370 nm deutlich kürzerwellig als die der Verbindungen der ersten Gruppe. Dies ist jedoch nicht ausreichend, den langwelligen UV-Anteil des Sonnenlichts auszunutzen. Die in

20 US 5,869,658 offenbarten Farbstoffmoleküle sind relativ planar, da die Abstoßung der H-Atome (in 8- und 9-Stellung des Formelbilds in Spalte 21) nicht sehr stark ist. Das Beispiel 3 fällt aus dem Rahmen, da hier die langsame Aufhellung und damit stärkere Eindunkelung  $\Delta OD$  durch einen Fluor-Substituenten in 2-Stellung an den Phenylringen B bzw. B' erzwungen wird. Diese Wirkung, etwa eine Ver-

25 vierfachung des  $\Delta OD$  Werts, ist bereits in US 5,066,818 beschrieben. Diese die freie Rotation behindernde Substitution führt jedoch zu einer unerwünscht starken Abhängigkeit der Aufhellung von der das Molekül umgebenden Matrix, d.h. einer sehr breiten Verteilung der Aufhellgeschwindigkeit, wenn das Molekülensemble in einer Matrix betrachtet wird, bzw. einer stark unterschiedlichen Aufhellgeschwindigkeit in verschiedenen Kunststoffmaterialien.

30

EP 1 230 234 beschreibt ebenfalls 2H-Diarylnaphthopyrane, die mit ankondensierten Ringen substituiert sind. Die Kondensation mit einem Indenring in der ge-

- 5 -

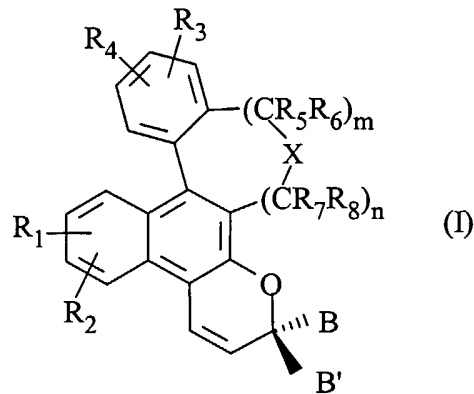
zeigten Struktur führt zu Verbindungen, die aufgrund der nicht vorhandenen sterischen Hinderung zwischen der CH<sub>2</sub>-Gruppe des 5-Rings und dem H-Atom in 8-Stellung meist so schnell wie die Vergleichsverbindung C5 aufhellen. Verbindungen dieser Struktur sind, wie in US 3,567,605 beschrieben, nur bei sehr tiefen  
5 Temperaturen ausreichend photochrom. Auch beim 6-Ring ist die Hinderung noch sehr gering, die Aufhellung schnell und damit die beobachtete Einfärbung nur gering. Zudem ist die Auswahl möglicher Verbindungen sehr gering, die beschriebene Synthese lässt nur die Herstellung in 6- und 7-Stellung mit aktivierenden Gruppen substituierter Verbindungen zu. Bei Verwendung nur einer Methoxygruppe  
10 oder weniger aktivierenden höheren Alkoxygruppen findet keine Ringschlussreaktion statt. Größere Alkanringe sind synthetisch möglich, die sterische Hinderung ist jedoch im Vergleich zu den Verbindungen der Struktur gemäß US 5,869,658 oder WO 02/22594 immer gering, ebenso die Eindunkelungsleistung. Der wesentliche Aspekt dieser Verbindungen gemäß EP 1 230 234 war jedoch in erster Linie die  
15 Bereitstellung von intrinsisch grauen oder braunen Verbindungen. In der offenen Form steht die (substituierte) Phenylgruppe meta statt para zur Ethylenbrücke, dies führt zu völlig anderem, teilweise sogar kontroverserem Verhalten.

Somit liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, neue photochrome  
20 Farbstoffe bereitzustellen, die verbesserte Eigenschaften gegenüber den im Stand der Technik verfügbaren Verbindungen besitzen sollen. Die photochromen Verbindungen sollen sich gegenüber vergleichbaren Verbindungen aus dem Stand der Technik insbesondere durch eine im nicht angeregten Zustand längerwellige Absorption, d.h. im Bereich von zwischen etwa 380 bis 400 nm, bei gleichzeitig  
25 guter Leistungsfähigkeit in der offenen Form, d.h. bei Belichtung durch eine höhere molare Extinktion der angeregten Form, sowie durch gute Kinetik- und Lebensdauereigenschaften auszeichnen, d.h. mit schneller Aufhellungsgeschwindigkeit, die den üblicherweise in phototropen Gläsern gleichzeitig eingesetzten langwellig absorbierenden Verbindungen angepasst ist, sowie gutem Verhalten im Lebens-  
30 dauertest.

Diese Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen gekennzeichneten Gegenstände gelöst.

- 6 -

Insbesondere werden photochrome h-annellierte Benzo[f]chromene mit der allgemeinen Formel (I) bereitgestellt:



5

worin

n und m unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 bedeuten,

10 die Reste  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  jeweils unabhängig voneinander einen Substituenten darstellen, ausgewählt aus

15 der Gruppe  $\alpha$ , bestehend aus einem Wasserstoffatom, einem ( $C_1$ - $C_6$ )-Alkylrest, einem ( $C_1$ - $C_6$ )-Thioalkylrest, einem ( $C_3$ - $C_7$ )-Cycloalkylrest, der ein oder mehrere Heteroatome, wie beispielsweise O oder S aufweisen kann, einem ( $C_1$ - $C_6$ )-Alkoxyrest, einer Hydroxygruppe, einer Trifluormethylgruppe, Brom, Chlor und Fluor;

der Gruppe  $\beta$ , bestehend aus einem un-, mono- oder disubstituiertem Phenyl-, Phenoxy-, Benzyl-, Benzyloxy-, Naphthyl- oder Naphthoxyrest, wobei die Substituenten aus der Gruppe  $\alpha$  und Phenyl ausgewählt sein können;

20 der Gruppe  $\gamma$ , worin die Reste  $R_1$  und  $R_2$  bzw.  $R_3$  und  $R_4$  jeweils eine an den aromatischen Ring gebundene  $-A-(CH_2)_k-D-$  Gruppe oder  $-A-C(CH_3)_2)_k-D-$  Gruppe mit  $k = 1$  oder  $2$  bilden, wobei A und D unabhängig voneinander aus Sauerstoff, Schwefel,  $CH_2$ ,  $C(CH_3)_2$  oder  $C(C_6H_5)_2$  ausgewählt sind, und wobei an diese  $-A-(CH_2)_k-D-$  Gruppe wiederum ein Benzoring annelliert sein kann;

- 7 -

die Reste  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  und  $R_8$  jeweils unabhängig voneinander aus der Gruppe  $\alpha$  und Phenyl ausgewählt sind oder die Reste  $R_5$  und  $R_6$  zusammen mit dem Rest  $R_3$  des direkt benachbarten Benzoringes einen daran annellierten, un-, mono- oder disubstituierten Benzo- oder Pyridoring bilden, dessen Substituenten aus der

5 Gruppe  $\alpha$  und Phenyl ausgewählt sein können, oder, wenn  $m$  bzw.  $n \geq 2$  bedeuten, die direkt benachbarten Reste  $R_5$  und  $R_6$  zweier benachbarter  $CR_5R_6$ -Einheiten bzw. die direkt benachbarten Reste  $R_7$  und  $R_8$  zweier benachbarter  $CR_7R_8$ -Einheiten miteinander einen annellierten, un-, mono- oder disubstituierten Benzo- oder Pyridoring bilden, dessen Substituenten aus der Gruppe  $\alpha$  und Phenyl aus-

10 gewählt sein können, oder die Reste  $R_5$  und  $R_6$  und/oder die Reste  $R_7$  und  $R_8$  zusammen einen ( $C_3$ - $C_7$ )-Cycloalkylrest darstellen, der ein oder mehrere Heteroatome, wie beispielsweise Sauerstoff oder Schwefel, aufweisen kann, wobei an diesen Cycloalkylrest ein Benzoring annelliert sein kann;

15  $X$  aus O, S oder  $CR_9R_{10}$  ausgewählt ist, wobei die Reste  $R_9$  und  $R_{10}$  unabhängig voneinander aus der Gruppe  $\alpha$  und Phenyl ausgewählt sind oder die Reste  $R_9$  und  $R_{10}$  zusammen einen ( $C_3$ - $C_7$ )-Cycloalkylrest darstellen, der ein oder mehrere Heteroatome, wie beispielsweise Sauerstoff oder Schwefel, aufweisen kann, oder die

20 Reste  $R_9$  und  $R_{10}$  zusammen mit den Resten  $R_5$  und  $R_6$  bzw.  $R_7$  und  $R_8$  einer direkt benachbarten  $CR_5R_6$ -Einheit bzw.  $CR_7R_8$ -Einheit für einen an die  $X-C(R_5R_6)$  bzw.  $X-C(R_7R_8)$ -Bindung annellierten, un-, mono- oder disubstituierten Benzo- oder Pyridoring stehen können, dessen Substituenten aus der Gruppe  $\alpha$  und Phenyl ausgewählt sein können; mit der Maßgabe, dass  $X$  nicht  $CR_9R_{10}$  sein kann, wenn  $m$  und  $n$  beide 0 sind;

25

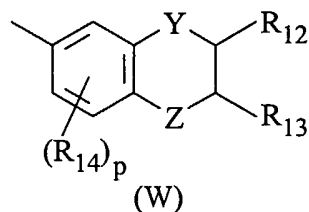
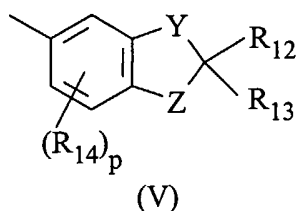
B und B' unabhängig voneinander aus einer der folgenden Gruppen a), b), c) oder d) ausgewählt sind, wobei

- a) mono-, di- und trisubstituierte Arylreste sind, wobei der Arylrest Phenyl oder Naphthyl ist;
- 30 b) unsubstituierte, mono- und disubstituierte Heteroarylreste sind, wobei der Heteroarylrest Pyridyl, Furanyl, Benzofuran-2-yl, Benzofuran-3-yl, Dibenzofuranyl, Thienyl, Benzothien-2-yl, Benzothien-3-yl, oder Dibenzothienyl ist;

- 8 -

wobei die Substituenten der Aryl- oder Heteroarylreste in a) und b) solche sind, ausgewählt aus den Gruppen  $\alpha$ ,  $\beta$  oder  $\gamma$  oder einer un-, mono- oder disubstituierten Aminogruppe, wobei die Amins substituenten aus einem (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylrest, einem (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkylrest, einem unsubstituierten oder mit einem oder mehreren Substituenten aus der Gruppe  $\alpha$  substituierten Phenyl- oder Benzylrest ausgewählt sein können, einer N-Morpholingruppe, einer N-Thiomorpholingruppe, einer N-Piperidingruppe, einer N-Azacycloheptangruppe, einer N-Piperazingruppe, einer N-(N'-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)piperazingruppe, einer N-Pyrrolidingruppe, einer N-Imidazolidingruppe, einer N-Pyrazolidingruppe, einer N-Aziridingruppe, einer N-Azetidingruppe, einer N-Indolingruppe, einer N-Carbazolgruppe, einer N-Phenothiazingruppe, einer N-Phenazingruppe, einer N-Phenoxazingruppe, einer N-Tetrahydrochinolingruppe oder einer N-Tetrahydroisochinolingruppe, wobei die Substituenten vorzugsweise solche aus den Gruppen  $\alpha$  und  $\beta$  sind;

15 c) Struktureinheiten mit den folgenden Formeln (V) und (W) sind:



worin

Y und Z unabhängig voneinander für O, S, CH<sub>2</sub>, CMe<sub>2</sub>, NH, NPh oder N(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl stehen, die Reste R<sub>12</sub> und R<sub>13</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylrest darstellen und der Rest R<sub>14</sub> ein Substituent aus der Gruppe  $\alpha$  ist, wobei p 1, 2, oder 3 ist,

oder

25 d) B und B' miteinander einen un-, mono- oder disubstituierten 9,10-Dihydroanthracen-, Fluoren-, Thioxanthen- oder Xanthen-9-ylidenrest, Benzo[b]fluoren-11-ylidenrest, 5H-Dibenzo[a,c]cyclohepten-, Dibenzosuberone- oder 5H-Dibenzo[a,c]cyclooctan-5-ylidenrest oder einen gesättigten Kohlenwasserstoffrest bilden, der C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> spiro-monozyklisch, C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> spiro-bizyklisch

- 9 -

und/oder C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> spiro-trizyklisch ist, wobei die Substituenten der ungesättigten Cyclen aus der Gruppe  $\alpha$  ausgewählt sind.

Gemäß der vorliegenden Erfindung werden durch h-Anellierung von Benzo[f]chromen-Systemen Verbindungen bereitgestellt, deren photochrome Eigenschaften gegenüber den im Stand der Technik bekannten Verbindungen wichtige Vorzüge aufweisen. Insbesondere weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen langwellige Absorptionsmaxima in der geschlossenen (farblosen) Form bei gleichzeitig guter Leistungsfähigkeit in der offenen Form, d.h. bei Belichtung eine höhere molare Extinktion der angeregten Form, sowie gute Kinetik- und Lebensdauereigenschaften auf. Zudem zeigen die erfindungsgemäßen photochromen h-annellierten Benzo[f]chromen-Derivate gegenüber entsprechenden Verbindungen aus dem Stand der Technik vergleichbar gute Lebensdauer- bzw. bessere Kinetikeigenschaften, d.h. eine schnelle, den heute üblicherweise in phototropen Gläsern gleichzeitig verwendeten langwellig absorbierenden photochromen Farbstoffen angepasste Aufhellungsgeschwindigkeit sowie gutes Verhalten im Lebensdauer-test.

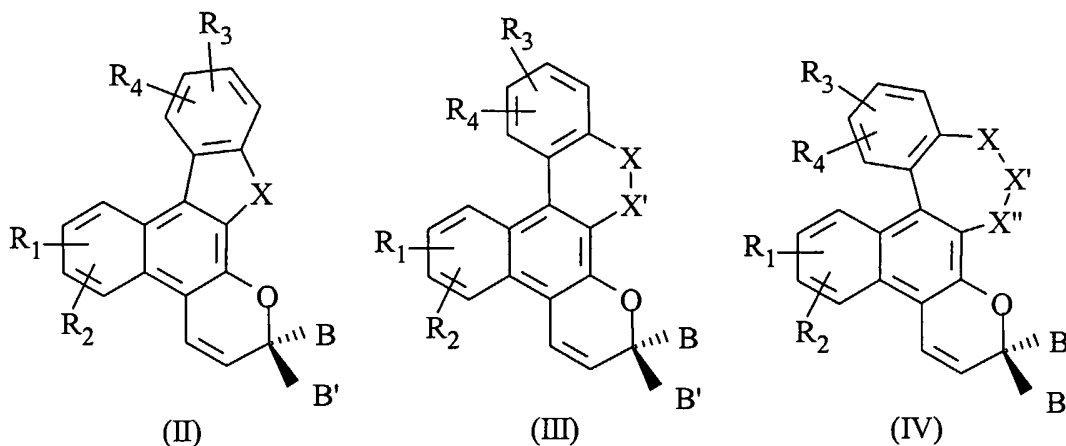
Der in h-Position des Benzo[f]chromen-Systems annellierte Cyclus bzw. Heterocyclus ist vorzugsweise ein Fünfring ( $n = m = 0$ ; vgl. nachstehende Formel (II)), Sechsring ( $n = 1, m = 0$  bzw.  $m = 1, n = 0$ ; vgl. nachstehende Formel (III)) oder Siebenring (vorzugsweise mit  $n = m = 1$ ; vgl. nachstehende Formel (IV)).

Das Fünfringsystem mit einer CH<sub>2</sub>-Brücke ist nahezu planar, aber stark verspannt. Mit dem Standard-Molekülgeometrie-Programm Hyperchem 7 (Monte Carlo, Mm+, 100 Zyklen) ergibt sich für den Winkel  $\epsilon$  (Verdrehung des Phenylrings gegen die Naphthalinringebene) der Wert  $-0,27^\circ$ . Die Einführung eines Sauerstoffatoms entspannt das Molekül durch Verdrehung des Winkels  $\epsilon$  auf  $-27,25^\circ$ . In gleicher Weise wirkt der Ersatz der CH<sub>2</sub>-Brücke durch eine CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Brücke zum Sechsring ( $\epsilon = -25,39^\circ$ ). Der Siebenring mit einer CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Brücke führt bereits zu einer helicen-ähnlichen Struktur ( $\epsilon = -49,25^\circ$ ). Der 5-Ring mit O oder S hat deutlich stär-

- 10 -

keren aromatischen Charakter als mit einer  $\text{CH}_2$ - oder  $\text{CR}_2$ -Gruppe. Dies führt zu einer bathochromen Verschiebung der Absorption.

5 Bevorzugte photochrome h-annelierte Benzo[f]chromen-Derivate gemäß der vorliegenden Erfindung weisen die nachfolgenden allgemeinen Formeln (II), (III) bzw. (IV) auf:



worin B, B', R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> wie vorgenannt definiert sind und

10 in Formel (II) X = O oder S ist;

in Formel (III) X und X' unabhängig voneinander aus O, S oder  $\text{CR}_9\text{R}_{10}$  ausgewählt sind, mit der Maßgabe, dass mindestens eines von beiden  $\text{CR}_9\text{R}_{10}$  ist; bzw.

in Formel (IV) X, X' und X'' unabhängig voneinander aus O, S oder  $\text{CR}_9\text{R}_{10}$  ausgewählt sind, mit der Maßgabe, dass, wenn X' = O oder S ist, X und X'' =  $\text{CR}_9\text{R}_{10}$

15 sind.

Die Reste R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> werden jeweils unabhängig voneinander vorzugsweise aus der Gruppe  $\alpha$  ausgewählt. Wenn in den Formeln (III) bzw. (IV) X, X' bzw. X'' für  $\text{CR}_9\text{R}_{10}$  steht, können die Reste R<sub>9</sub> und R<sub>10</sub> miteinander insbesondere für

20 einen (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylrest oder (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkylrest stehen, der ein oder mehrere Heteroatome aufweisen kann.

Die Reste R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> bzw. R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> können jeweils eine an den aromatischen Ring gebundene -A-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-D- Gruppe mit k = 1 oder 2 bilden, wobei A und D un-

- 11 -

abhängig voneinander aus Sauerstoff, Schwefel, CH<sub>2</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> ausgewählt sind, und wobei an diese -A-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-D- Gruppe wiederum ein Benzoring annelliert sein kann; als -A-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-D- Einheit kann insbesondere -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O- angeführt werden, wobei gegebenenfalls an die Ethylengruppe davon ein Benzocyclo-  
 5 clus annelliert ist. Die -A-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-D- Einheit ist dabei über A und D in ortho-Stellung zueinander an den jeweiligen Benzoring gebunden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind in den vorstehend aufgeführten Formeln (I), (II), (III) bzw. (IV) B und B' unabhängig voneinander mono-, di-  
 10 oder trisubstituierte Arylreste, wobei der Arylrest jeweils ein Phenylrest oder ein Naphthylrest ist.

Besonders bevorzugte photochrome h-annellierte Benzo[f]chromen-Derivate gemäß der vorliegenden Erfindung sind:

- 15 (1) 2-(4-Methoxyphenyl)-2-phenyl-2H-benzofurano[1,2-h]benzo[f]chromen,
- (2) 2-(4-Methoxyphenyl)-2-phenyl-2H-benzothiopheno[1,2-h]benzo[f]chromen,
- (3) 2-(4-Methoxyphenyl)-2-phenyl-2H-13,14-dihydro-naphtho[1,2h]-benzo[f]chromen,
- (4) 7-Methoxy-2-(4-methoxyphenyl)-2-phenyl-2H-13,14-dihydro-naphtho[1,2-h]-  
 20 benzo[f]chromen,
- (5) 11-Methoxy-2-(4-methoxyphenyl)-2-phenyl-2H-13,14-dihydro-naphtho[1,2-h]-benzo[f]chromen,
- (6) 2-(4-Methoxyphenyl)-2-phenyl-2H,13H-chromeno[1,2-h]benzo[f]chromen,
- (7) 2-(4-Methoxyphenyl)-2-phenyl-2H,14H-chromeno[1,2-h]benzo[f]chromen,
- 25 (8) 7-Methoxy-2-(4-methoxyphenyl)-2-phenyl-2H-benzocycloheptano-[1,2-h]-benzo[f]chromen

Die längstwelligen Absorptionsmaxima  $\lambda_{\max}$  der geschlossenen (farblosen) sowie der offenen (farbigen) Form verschiedener Verbindungen sind folgender Tabelle  
 30 zu entnehmen (die Zahlen beziehen sich auf die Auflistung der besonders bevorzugten Verbindungen). Außerdem ist das Leistungsvermögen der farbigen Form der erfindungsgemäßen Verbindungen angegeben. Dazu wurden jeweils 500 ppm

- 12 -

photochromer Farbstoff in die phototrope Matrix von ColorMatic Extra® eingebracht und nach Polymerisation die Transmission definiert an einer Kinetikbank bei 23 °C (15 min belichtet bei 50 klux) gemessen. Je geringer die Transmission, desto intensiver ist die Leistung des photochromen Farbstoffes bei Belichtung. Es muß allerdings noch beachtet werden, daß die Transmission gewichtet zum Augenempfindlichkeitsmaximum  $V_\lambda$  gemessen wurde, so daß gelborange Farbstoffe, deren Absorptionsmaximum weiter vom menschlichen Empfindlichkeitsmaximum entfernt ist, eine höhere Transmission aufweisen als orangefarbene Farbstoffe, deren Absorptionsmaximum näher liegt. Die Intensität zweier photochromer Farbstoffe läßt sich also nur dann gut über den Transmissionsgrad bei Belichtung vergleichen, wenn deren längstwelliges Absorptionsmaximum (offene Form) nicht zu weit voneinander abweichen (ansonsten würden gelbere Farbstoffe scheinbar schwächer eingestuft als röttere). In der letzten Zeile der nachfolgenden Tabelle ist eine Verbindung aus dem Stand der Technik gemäß US 5,869,658 zum Vergleich aufgeführt.

Die Angaben in der nachstehenden Tabelle zu m, n, X, R<sub>1</sub> sowie R<sub>3</sub> beziehen sich auf die Struktur (I):

- B ist jeweils 4-Methoxyphenyl
- B' ist jeweils Phenyl
- R<sub>2</sub> = R<sub>4</sub> ist jeweils H

Nr.	m R <sub>5/6</sub>	n R <sub>7/8</sub>	X	R <sub>1</sub>	R <sub>3</sub>	$\lambda_{\max}$ (geschlossen)	$\lambda_{\max}$ (offen)	Transmission eingedunkelt
(1)	0	0	O	H	H	380 nm	470 nm	53%
(2)	0	0	S	H	H	385 nm	475 nm	49%
(3)	1 H/H	0 -	CH <sub>2</sub>	H	H	385 nm	450 nm	58%
(4)	1 H/H	0 -	CH <sub>2</sub>	7-OMe	H	400 nm	470 nm	40%

- 13 -

(5)	1 H/H	0 -	CH <sub>2</sub>	H	11-OMe	390 nm	455 nm	55%
(6)	1 H/H	0 -	O	H	H	380 nm	455 nm	58%
(7)	0 -	1 H/H	O	H	H	395 nm	460 nm	57%
(8)	1 H/H	1 H/H	CH <sub>2</sub>	7-OMe	H	380 nm	485 nm	40%
Stand der Technik	0	0	CH <sub>2</sub>	6-OMe	H	380 nm	465 nm	65%

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen eine höhere Leistung im eingedunkelten Zustand im Vergleich zu der beispielhaften Verbindung aus dem Stand der Technik aufweisen. Außerdem ist das Absorptionsmaximum der geschlossenen Form in den allermeisten Fällen bathochrom verschoben. Diese Eigenschaft ist besonders wichtig, wenn aufgrund von Streueffekten in der Atmosphäre nur wenig UV-Strahlung zur Anregung zur Verfügung steht. Da längerwellige UV-Strahlung geringer als kürzerwellige gestreut wird, dunkeln diese Farbstoffe im Gegensatz zu kürzerwellig absorbierenden photochromen Farbstoffen auch bei ungünstigeren Verhältnissen noch gut ein.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in Kunststoffmaterialien bzw. Kunststoffgegenständen jeglicher Art und Form für eine Vielzahl von Einsatzzwecken, für die photochromes Verhalten von Bedeutung ist, verwendet werden. Dabei können ein Farbstoff gemäß der vorliegenden Erfindung oder ein Gemisch solcher Farbstoffe eingesetzt werden. Beispielsweise können die erfindungsgemäßen photochromen Benzo[f]chromen-Farbstoffe in Linsen, insbesondere ophthalmischen Linsen, Gläsern für Brillen aller Art, wie beispielsweise Skibrillen, Sonnenbrillen, Motorradbrillen, Visieren von Schutzhelmen, und dergleichen eingesetzt werden. Ferner können die erfindungsgemäßen photochromen Benzo[f]chromen-Farbstoffe beispielsweise auch als Sonnenschutz in Fahrzeugen und Wohnräu-

- 14 -

men in Form von Fenstern, Schutzblenden, Abdeckungen, Dächern oder dergleichen verwendet werden.

5 Zur Herstellung von solchen photochromen Gegenständen können die erfindungsgemäßen photochromen Benzo[f]chromen-Farbstoffe durch verschiedene, im Stand der Technik beschriebene Verfahren, wie bereits in WO 99/15518 angegeben, auf ein Polymermaterial, wie ein organisches Kunststoffmaterial, aufgebracht oder darin eingebettet werden.

10 Es werden dabei sogenannte Massefärbungs- und Oberflächenfärbungsverfahren unterschieden. Ein Massefärbungsverfahren umfasst beispielsweise das Auflösen oder Dispergieren der photochromen Verbindung oder Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung in einem Kunststoffmaterial, z.B. durch die Zugabe der photochromen Verbindung(en) zu einem monomeren Material, bevor die Polymerisation erfolgt. Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung eines photochromen Gegenstands ist die Durchdringung des oder der Kunststoffmaterialien mit der (den) photochromen Verbindung(en) durch Eintauchen des Kunststoffmaterials in eine heiße Lösung des oder der photochromen Farbstoffe gemäß der vorliegenden Erfindung oder beispielsweise auch ein Thermotransferverfahren. Die photochrome(n) Verbindung(en) kann bzw. können beispielsweise auch in Form einer separaten Schicht zwischen aneinandergrenzenden Schichten des Kunststoffmaterials, z.B. als Teil eines polymeren Films, vorgesehen werden. Ferner ist auch ein Aufbringen der photochromen Verbindung(en) als Teil einer auf der Oberfläche des Kunststoffmaterials befindlichen Beschichtung möglich. Der Ausdruck  
20 "Durchdringung" soll dabei die Migration der photochromen Verbindung(en) in das Kunststoffmaterial, z.B. durch den lösungsmittelunterstützten Transfer der photochromen Verbindung(en) in eine Polymermatrix, Dampfphasentransfer oder andere derartige Oberflächendiffusionsvorgänge, bedeuten. Vorteilhafterweise können solche photochromen Gegenstände, wie z.B. Brillengläser, nicht nur mittels der  
25 üblichen Massefärbung, sondern in gleicher Weise auch mittels Oberflächenfärbung hergestellt werden, wobei bei der letzteren Variante eine überraschend geringere Migrationsneigung erzielt werden kann. Dies ist vor allem bei nachfolgenden Veredelungsschritten von Vorteil, da - z.B. bei einer Antireflexbeschichtung  
30

- 15 -

durch die geringere Rückdiffusion im Vakuum - Schichtablösungen und ähnliche Defekte drastisch verringert werden.

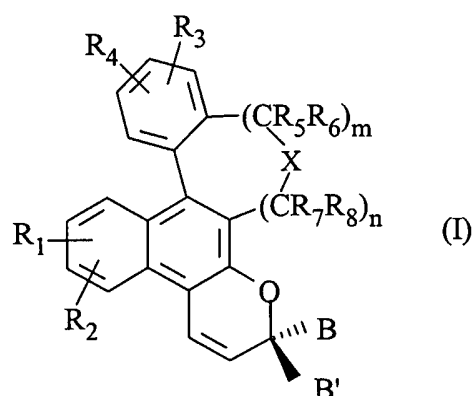
Insgesamt können auf Basis der erfindungsgemäßen photochromen h-  
5 annellierten Benzo[f]chromen-Derivate beliebig kompatible (in chemischer Hin-  
sicht und farblicher Art und Weise verträgliche) Färbungen, d.h. Farbstoffe, auf  
das Kunststoffmaterial aufgebracht oder in es eingebettet werden, um sowohl äs-  
thetischen Gesichtspunkten als auch medizinischen oder modischen Aspekten zu  
genügen. Der oder die spezifisch ausgewählte(n) Farbstoff(e) kann bzw. können  
10 demzufolge, abhängig von den beabsichtigten Wirkungen sowie Anforderungen,  
variieren.

Die erfindungsgemäßen photochromen h-annellierten Benzo[f]chromen-Derivate  
mit der allgemeinen Formel (I) bzw. (II), (III) und (IV) lassen sich durch Umsetzung  
15 von geeignet substituierten annellierten 2-Naphthol-Derivate mit geeignet substi-  
tuierten 2-Propin-1-ol-Derivaten in bekannter Weise (vgl. WO 02/22594) syntheti-  
sieren. Nachfolgend wird die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen  
anhand eines allgemeinen Reaktionsschemas erläutert (siehe Figur 1).

20 Geeignet substituierte aromatische Grignardverbindungen, die in ortho-Stellung  
eine geschützte Essigsäure-Funktion aufweisen, werden an cyclische aromatisch-  
aliphatische Ketone (Schritt i) addiert. Nach Wasserabspaltung und Entfernung  
der Carbonsäure-Schutzgruppe entstehen *via* intramolekularer Cyclisierung sub-  
stituierte annellierte 2-Naphthol-Derivate (Schritte ii und iii). Anschließend werden  
25 diese 2-Naphthol-Derivate mit geeignet substituierten 2-Propin-1-ol-Derivaten ge-  
mäß Schritt iv) zu den erfindungsgemäßen Verbindungen umgesetzt.

## Ansprüche

- 5 1. Photochrome h-annelierte Benzo[f]chromene mit der allgemeinen Formel



(I):

worin

n und m unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 bedeuten,

10

die Reste  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  jeweils unabhängig voneinander einen Substituenten darstellen, ausgewählt aus

der Gruppe  $\alpha$ , bestehend aus einem Wasserstoffatom, einem  $(C_1-C_6)$ -Alkylrest, einem  $(C_1-C_6)$ -Thioalkylrest, einem  $(C_3-C_7)$ -Cycloalkylrest, der ein oder mehrere Heteroatome aufweisen kann, einem  $(C_1-C_6)$ -Alkoxyrest, einer Hydroxygruppe, einer Trifluormethylgruppe, Brom, Chlor und Fluor;

der Gruppe  $\beta$ , bestehend aus einem un-, mono- oder disubstituiertem Phenyl-, Phenoxy-, Benzyl-, Benzyloxy-, Naphthyl- oder Naphthoxyrest, wobei die Substituenten aus der Gruppe  $\alpha$  und Phenyl ausgewählt sein können;

20 der Gruppe  $\gamma$ , worin die Reste  $R_1$  und  $R_2$  bzw.  $R_3$  und  $R_4$  jeweils eine an den aromatischen Ring gebundene  $-A-(CH_2)_k-D-$  Gruppe oder  $-A-(C(CH_3)_2)_k-D-$  Gruppe mit  $k = 1$  oder  $2$  bilden, wobei A und B unabhängig voneinander aus Sauerstoff, Schwefel,  $CH_2$ ,  $C(CH_3)_2$  oder  $C(C_6H_5)_2$  ausgewählt sind, und wobei an diese  $-A-(CH_2)_k-D-$  Gruppe wiederum ein Benzoring annelliert sein kann;

die Reste  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  und  $R_8$  jeweils unabhängig voneinander aus der Gruppe  $\alpha$  und Phenyl ausgewählt sind oder die Reste  $R_5$  und  $R_6$  zusammen mit dem Rest  $R_3$  des direkt benachbarten Benzoringes einen daran annellierten, un-, mono- oder disubstituierten Benzo- oder Pyridoring bilden, dessen Substituenten aus der Gruppe  $\alpha$  und Phenyl ausgewählt sein können, oder, wenn  $m$  bzw.  $n \geq 2$  bedeuten, die direkt benachbarten Reste  $R_5$  und  $R_6$  zweier benachbarter  $CR_5R_6$ -Einheiten bzw. die direkt benachbarten Reste  $R_7$  und  $R_8$  zweier benachbarter  $CR_7R_8$ -Einheiten miteinander einen annellierten, un-, mono- oder disubstituierten Benzo- oder Pyridoring bilden, dessen Substituenten aus der Gruppe  $\alpha$  und Phenyl ausgewählt sein können, oder die Reste  $R_5$  und  $R_6$  und/oder die Reste  $R_7$  und  $R_8$  zusammen einen ( $C_3$ - $C_7$ )-Cycloalkylrest darstellen, der ein oder mehrere Heteroatome, wie beispielsweise Sauerstoff oder Schwefel, aufweisen kann, wobei an diesen Cycloalkylrest ein Benzoring annelliert sein kann;

$X$  aus O, S oder  $CR_9R_{10}$  ausgewählt ist, wobei die Reste  $R_9$  und  $R_{10}$  unabhängig voneinander aus der Gruppe  $\alpha$  und Phenyl ausgewählt sind oder die Reste  $R_9$  und  $R_{10}$  zusammen einen ( $C_3$ - $C_7$ )-Cycloalkylrest darstellen, der ein oder mehrere Heteroatome aufweisen kann, oder die Reste  $R_9$  und  $R_{10}$  zusammen mit den Resten  $R_5$  und  $R_6$  bzw.  $R_7$  und  $R_8$  einer direkt benachbarten  $CR_5R_6$ -Einheit bzw.  $CR_7R_8$ -Einheit für einen an die  $X-C(R_5R_6)$  bzw.  $X-C(R_7R_8)$ -Bindung annellierten, un-, mono- oder disubstituierten Benzo- oder Pyridoring stehen können, dessen Substituenten aus der Gruppe  $\alpha$  und Phenyl ausgewählt sein können; mit der Maßgabe, dass  $X$  nicht  $CR_9R_{10}$  sein kann, wenn  $m$  und  $n$  beide 0 sind;

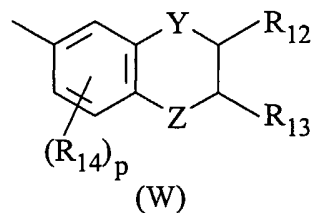
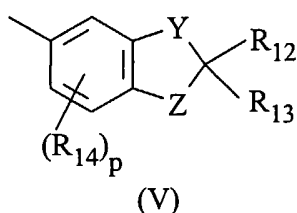
$B$  und  $B'$  unabhängig voneinander aus einer der folgenden Gruppen a), b), c) oder d) ausgewählt sind, wobei

- a) mono-, di- und trisubstituierte Arylreste sind, wobei der Arylrest Phenyl oder Naphthyl ist;
- b) unsubstituierte, mono- und disubstituierte Heteroarylreste sind, wobei der Heteroarylrest Pyridyl, Furanyl, Benzofuran-2-yl, Benzofuran-3-yl, Dibenzofuranyl, Thienyl, Benzothien-2-yl, Benzothien-3-yl, oder Dibenzothienyl ist;

- 18 -

wobei die Substituenten der Aryl- oder Heteroarylreste in a) und b) solche sind, ausgewählt aus den Gruppen  $\alpha$ ,  $\beta$  oder  $\gamma$  oder einer un-, mono- oder disubstituierten Aminogruppe, wobei die Amins substituenten aus einem (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylrest, einem (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkylrest, einem unsubstituierten oder mit einem oder mehreren Substituenten aus der Gruppe  $\alpha$  substituierten Phenyl- oder Benzylrest ausgewählt sein können, einer N-Morpholingruppe, einer N-Thiomorpholingruppe, einer N-Piperidingruppe, einer N-Azacycloheptangruppe, einer N-Piperazingruppe, einer N-(N'-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)piperazingruppe, einer N-Pyrrolidingruppe, einer N-Imidazolidingruppe, einer N-Pyrazolidingruppe, einer N-Aziridingruppe, einer N-Azetidingruppe, einer N-Indolingruppe, einer N-Carbazolgruppe, einer N-Phenothiazingruppe, einer N-Phenazingruppe, einer N-Phenoxazingruppe, einer N-Tetrahydrochinolingruppe oder einer N-Tetrahydroisochinolingruppe;

c) Struktureinheiten mit den folgenden Formeln (V) und (W) sind:



worin

Y und Z unabhängig voneinander für O, S, CH<sub>2</sub>, CMe<sub>2</sub>, NH, NPh oder N(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl stehen, die Reste R<sub>12</sub> und R<sub>13</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylrest darstellen und der Rest R<sub>14</sub> ein Substituent aus der Gruppe  $\alpha$  ist, wobei p 1, 2, oder 3 ist,

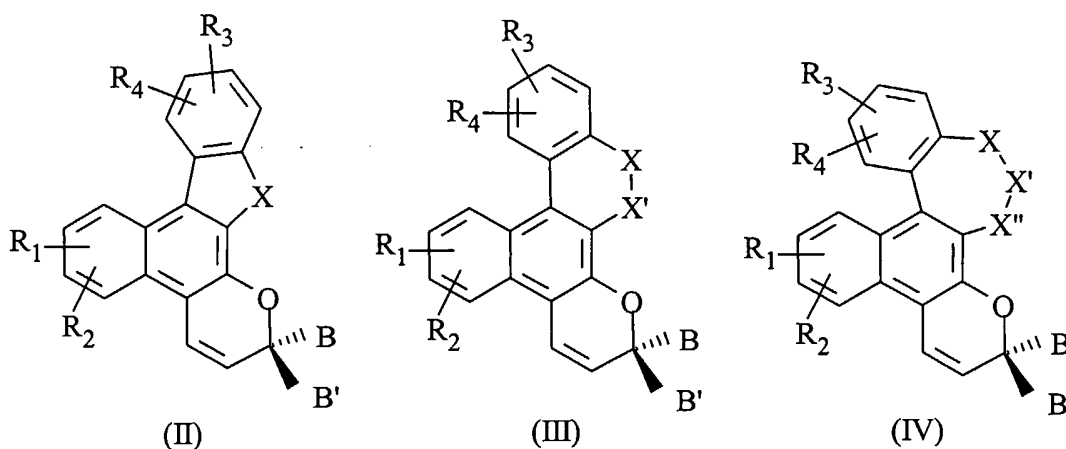
oder

d) B und B' miteinander einen un-, mono- oder disubstituierten 9,10-Dihydroanthracen-, Fluoren-, Thioxanthen- oder Xanthen-9-ylidenrest, Benzo[b]fluoren-11-ylidenrest, 5H-Dibenzo[a,c]cyclohepten-, Dibenzosuberone- oder 5H-Dibenzo[a,c]cyclooctan-5-ylidenrest oder einen gesättigten Kohlenwasserstoffrest bilden, der C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> spiro-monozyklisch, C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> spiro-bizyklisch und/oder C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> spiro-trizyklisch ist, wobei die Substituenten der ungesättigten Cyclen aus der Gruppe  $\alpha$  ausgewählt sind.

2. Photochrome Benzo[f]chromene nach Anspruch 1, wobei der gemäß Formel (I) in h-Position des Benzo[f]chromen-Systems annellierte Cyclus bzw. Hetero-cyclus ein Fünfring, Sechsring oder Siebenring ist.

5

3. Photochrome Benzo[f]chromene nach Anspruch 1 oder 2, welche die nachfolgenden allgemeinen Formeln (II), (III) bzw. (IV) aufweisen:



10

worin B, B', R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> wie vorgenannt definiert sind und in Formel (II) X = O oder S ist;

in Formel (III) X und X' unabhängig voneinander aus O, S oder CR<sub>9</sub>R<sub>10</sub> ausgewählt sind, mit der Maßgabe, dass mindestens eines von beiden CR<sub>9</sub>R<sub>10</sub> ist;

15 in Formel (IV) X, X' und X'' unabhängig voneinander aus O, S oder CR<sub>9</sub>R<sub>10</sub> ausgewählt sind, mit der Maßgabe, dass, wenn X' = O oder S ist, X und X'' = CR<sub>9</sub>R<sub>10</sub> sind.

4. Photochrome Benzo[f]chromene nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Reste R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> aus den Gruppen α und β ausgewählt sind.

20

5. Photochrome Benzo[f]chromene nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Reste R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> jeweils unabhängig voneinander aus der Gruppe α ausgewählt sind.

25

- 20 -

6. Photochrome Benzo[f]chromene nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei in den vorstehend aufgeführten Formeln (I), (II), (III) bzw. (IV) B und B' unabhängig voneinander für mono-, di- oder trisubstituierte Arylreste stehen, wobei der Arylrest jeweils ein Phenylrest oder ein Naphthylrest ist.

5

7. Photochrome Benzo[f]chromene nach einem der vorhergehenden Ansprüche, welche

2-(4-Methoxyphenyl)-2-phenyl-2H-benzofurano[1,2-h]benzo[f]chromen,

2-(4-Methoxyphenyl)-2-phenyl-2H-benzothiopheno[1,2-h]benzo[f]chromen,

10 2-(4-Methoxyphenyl)-2-phenyl-2H-13,14-dihydro-naphtho[1,2h]-benzo[f]chromen,

7-Methoxy-2-(4-methoxyphenyl)-2-phenyl-2H-13,14-dihydro-naphtho[1,2-h]-benzo[f]chromen,

11-Methoxy-2-(4-methoxyphenyl)-2-phenyl-2H-13,14-dihydro-naphtho[1,2-h]-benzo[f]chromen,

15 2-(4-Methoxyphenyl)-2-phenyl-2H,13H-chromeno[1,2-h]benzo[f]chromen,

2-(4-Methoxyphenyl)-2-phenyl-2H,14H-chromeno[1,2-h]benzo[f]chromen bzw.

7-Methoxy-2-(4-methoxyphenyl)-2-phenyl-2H-benzocycloheptano-[1,2-h]-benzo[f]chromen

sind.

20

8. Verwendung der photochromen Benzo[f]chromene nach einem der Ansprüche 1 bis 7 in Kunststoffmaterialien.

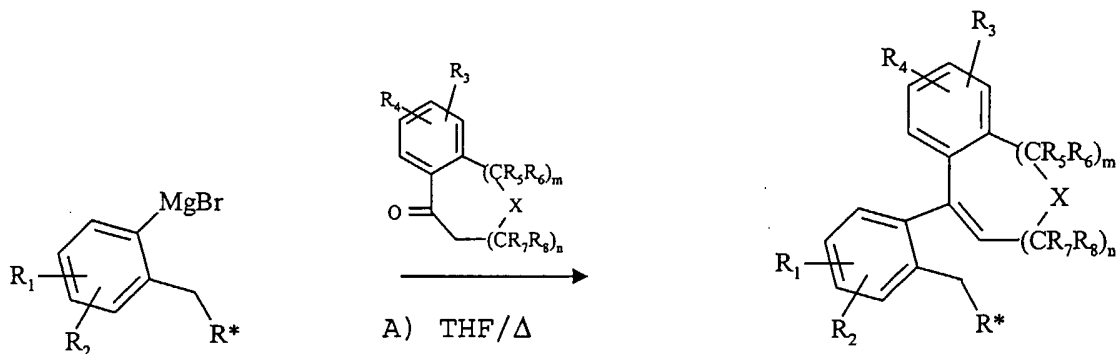
9. Verwendung nach Anspruch 8, wobei das Kunststoffmaterial eine ophthalmische Linse ist.

25

## Figur 1

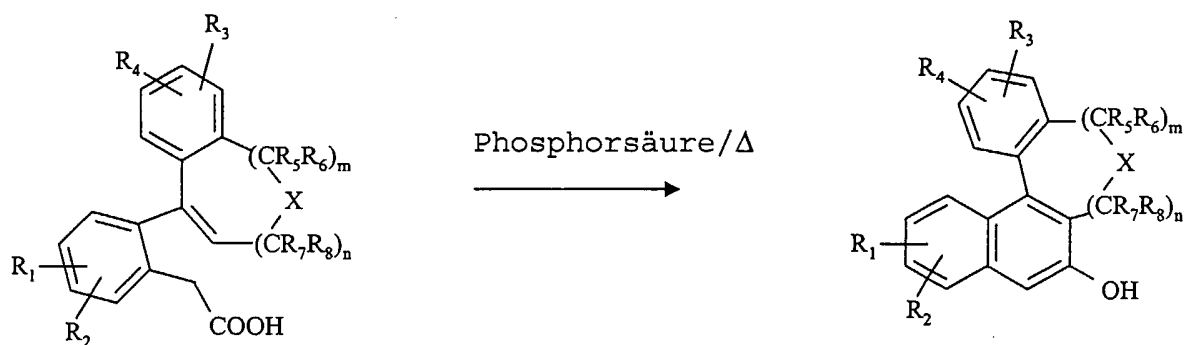
Reaktionsschema

i) Addition/Wasserabspaltung ( $R^*$  = Carbonsäure-Schutzgruppe, z.B. Orthoester)

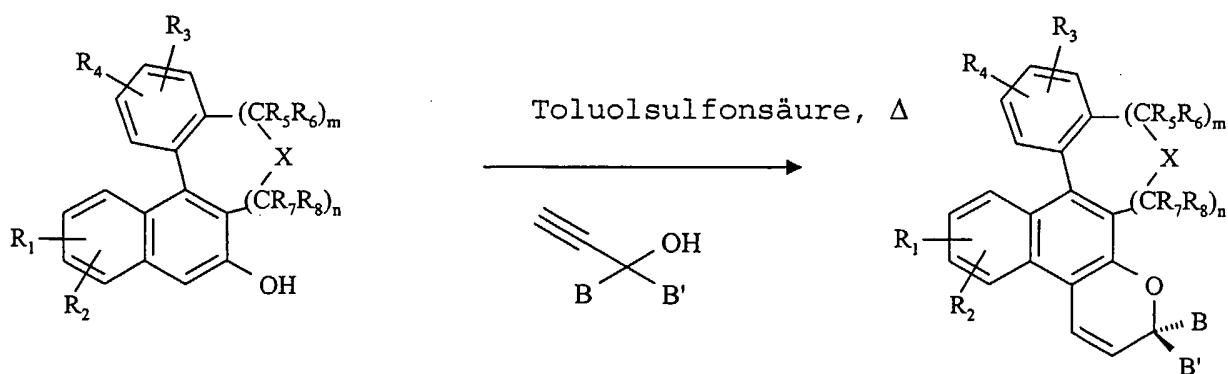


ii) Hydrolyse Carbonsäure-Schutzgruppe  $R^*$  zu  $-COOH$

iii) Intramolekulare Cyclisierung



iv) Naphthopyran-Kondensation



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2005/011202

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K9/02 C07D498/04 C07D493/04 C07D311/92 C07D311/94  
G02B5/23 B29D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K C07D G02B B29D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/22594 A (OPTISCHE WERKE G. RODENSTOCK; MANN, CLAUDIA; MELZIG, MANFRED; WEIGAND,) 21 March 2002 (2002-03-21) the whole document	1-9
X	WO 01/36406 A (CORNING S.A.; BREYNE, OLIVIER; CHAN, YOU-PING; JEAN, PATRICK) 25 May 2001 (2001-05-25) the whole document	1-9
X	US 5 869 658 A (LIN ET AL) 9 February 1999 (1999-02-09) cited in the application the whole document	1-9
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 February 2006

Date of mailing of the international search report

20/02/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lehnert, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2005/011202

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99/15518 A (OPTISCHE WERKE G. RODENSTOCK; MELZIG, MANFRED; MANN, CLAUDIA; WEIGAND,) 1 April 1999 (1999-04-01) the whole document -----	1-9

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2005/011202

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0222594	A	21-03-2002	AU 778377 B2	02-12-2004
			AU 7850501 A	26-03-2002
			CA 2390770 A1	21-03-2002
			EP 1235823 A1	04-09-2002
			ES 2201041 T3	16-03-2004
			JP 2004509109 T	25-03-2004
			ZA 200203275 A	24-07-2003
			-----	
WO 0136406	A	25-05-2001	AT 273967 T	15-09-2004
			AU 773145 B2	20-05-2004
			AU 1701901 A	30-05-2001
			BR 0015166 A	09-07-2002
			CA 2392053 A1	25-05-2001
			CN 1391568 A	15-01-2003
			DE 60013163 D1	23-09-2004
			DE 60013163 T2	18-08-2005
			EP 1230234 A1	14-08-2002
			ES 2226948 T3	01-04-2005
			FR 2801052 A1	18-05-2001
			JP 2003514810 T	22-04-2003
			MX PA02004917 A	18-09-2002
US 6506322 B1	14-01-2003			
-----				
US 5869658	A	09-02-1999	AU 730610 B2	08-03-2001
			AU 1806099 A	05-07-1999
			DE 69802439 D1	13-12-2001
			DE 69802439 T2	18-07-2002
			EP 1042312 A1	11-10-2000
			ES 2167959 T3	16-05-2002
			WO 9931083 A1	24-06-1999
-----				
WO 9915518	A	01-04-1999	EP 0958288 A1	24-11-1999
			US 6146554 A	14-11-2000
-----				

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b>		
C09K9/02 G02B5/23	C07D498/04 B29D11/00	C07D493/04 C07D311/92 C07D311/94
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C09K C07D G02B B29D		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02/22594 A (OPTISCHE WERKE G. RODENSTOCK; MANN, CLAUDIA; MELZIG, MANFRED; WEIGAND,) 21. März 2002 (2002-03-21) das ganze Dokument -----	1-9
X	WO 01/36406 A (CORNING S.A; BREYNE, OLIVIER; CHAN, YOU-PING; JEAN, PATRICK) 25. Mai 2001 (2001-05-25) das ganze Dokument -----	1-9
X	US 5 869 658 A (LIN ET AL) 9. Februar 1999 (1999-02-09) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-9
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : * A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist * E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist * L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) * O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht * P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		* T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist * X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden * Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist * &* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 13. Februar 2006		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 20/02/2006
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Lehnert, A

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99/15518 A (OPTISCHE WERKE G. RODENSTOCK; MELZIG, MANFRED; MANN, CLAUDIA; WEIGAND,) 1. April 1999 (1999-04-01) das ganze Dokument -----	1-9

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/011202

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0222594	A	21-03-2002	AU 778377 B2	02-12-2004
			AU 7850501 A	26-03-2002
			CA 2390770 A1	21-03-2002
			EP 1235823 A1	04-09-2002
			ES 2201041 T3	16-03-2004
			JP 2004509109 T	25-03-2004
			ZA 200203275 A	24-07-2003
WO 0136406	A	25-05-2001	AT 273967 T	15-09-2004
			AU 773145 B2	20-05-2004
			AU 1701901 A	30-05-2001
			BR 0015166 A	09-07-2002
			CA 2392053 A1	25-05-2001
			CN 1391568 A	15-01-2003
			DE 60013163 D1	23-09-2004
			DE 60013163 T2	18-08-2005
			EP 1230234 A1	14-08-2002
			ES 2226948 T3	01-04-2005
			FR 2801052 A1	18-05-2001
			JP 2003514810 T	22-04-2003
			MX PA02004917 A	18-09-2002
			US 6506322 B1	14-01-2003
US 5869658	A	09-02-1999	AU 730610 B2	08-03-2001
			AU 1806099 A	05-07-1999
			DE 69802439 D1	13-12-2001
			DE 69802439 T2	18-07-2002
			EP 1042312 A1	11-10-2000
			ES 2167959 T3	16-05-2002
			WO 9931083 A1	24-06-1999
WO 9915518	A	01-04-1999	EP 0958288 A1	24-11-1999
			US 6146554 A	14-11-2000