

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C07D407/10

G02B 5/23

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94192531.5

[45]授权公告日 2000年6月14日

[11]授权公告号 CN 1053445C

[22]申请日 1994.6.13 [24]颁证日 2000.3.24

[21]申请号 94192531.5

[30]优先权

[32]1993.6.21 [33]US [31]08/080,250

[86]国际申请 PCT/US94/06725 1994.6.13

[87]国际公布 WO95/00866 英 1995.1.5

[85]进入国家阶段日期 1995.12.21

[73]专利权人 PPG 工业俄亥俄公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72]发明人 D·B·科诺尔

[56]参考文献

EP0250193 1987.12.23

US5066818 1991.11.19

US5200116 1993.4.6

审查员 50 00

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事  
务所

代理人 樊卫民

权利要求书 7 页 说明书 28 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 光致变色的萘并吡喃化合物

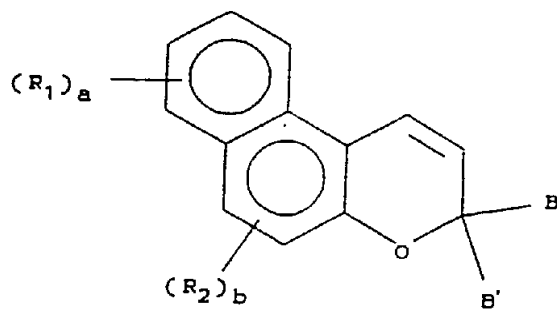
[57]摘要

本发明描述了新的可逆的光致变色萘并吡喃化合物,它们是吡喃环的3位上被下述基团取代的化合物:(i)芳基取代基和(ii)在基3和4位具有稠合的5-或6-员杂环的苯基取代基。本发明还描述了含有或涂敷有这类化合物的有机基质材料。还描述了掺有本发明新型的萘并吡喃化合物或它们与互补光致变色化合物如螺(二氢吡啶)类化合物的结合物的制品如眼镜镜片或其它塑料透明物体。

ISSN 1008-4274

# 权 利 要 求 书

1. 下述图式所示的萘并吡喃化合物:

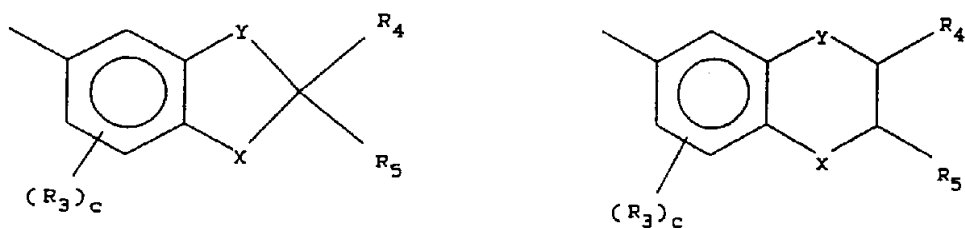


其中:

(a)  $R_1$  和  $R_2$  各自可为  $C_1 - C_{10}$  烷基,  $C_5 - C_7$  环烷基, 卤素,  $R(R')N-$ , 或基团  $-O-L$ , 其中  $R$  和  $R'$  各自代表氢或  $C_1 - C_3$  烷基,  $L$  代表  $C_1 - C_{12}$  烷基, 苯基  $C_1 - C_3$  烷基,  $C_1 - C_3$  烷基苯基,  $C_1 - C_5$  烷基羰基, 卤代  $C_1 - C_4$  烷基羰基,  $C_1 - C_4$  单烷基氨基羰基, 丙酮基, 吡啶基, 取代或未取代的芳基羰基, 所述芳基为苯基或萘基, 所述芳基取代基为  $C_1 - C_4$  烷基,  $C_1 - C_4$  烷氧基, 卤素,  $C_5 - C_7$  环烷基, 或  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_5 - C_7$  环烷基, 所述卤素或卤代中的卤指氟, 氯, 或溴; 并且  $a$  和  $b$  各自为整数 0, 1 或 2, 其条件是  $a$  和  $b$  的总和不大于 2;

(b)  $B$  为取代的或未取代的萘基或苯基, 所述萘基或苯基的取代基为  $C_1 - C_5$  烷基, 卤代  $C_1 - C_5$  烷基, 羟基,  $C_1 - C_5$  烷氧基,  $C_1 - C_4$  烷氧基  $C_1 - C_4$  烷基, 卤素, 或  $R(R')N-$ , 其中  $R$  和  $R'$  各自表示氢或  $C_1 - C_3$  烷基, 所述卤素或卤代中的卤指氟, 氯, 或溴; 和

(c)  $B'$  为选自下列图式所示的基团:

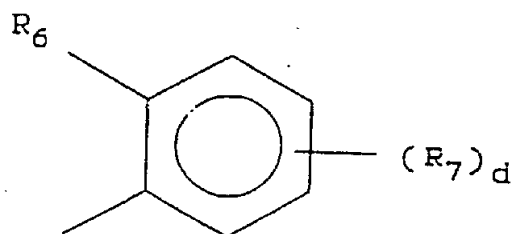


其中 X 表示氧且 Y 为碳或氧； $R_4$  和  $R_5$  各自代表氢或  $C_1 - 5$  烷基；各  $R_3$  代表  $C_1 - 5$  烷基， $C_1 - 4$  烷氧基，羟基，或卤素，所述卤素指氟，氯，或溴，且 C 为 0 至 3 的整数。

2. 权利要求 1 的萘并吡喃，其中：

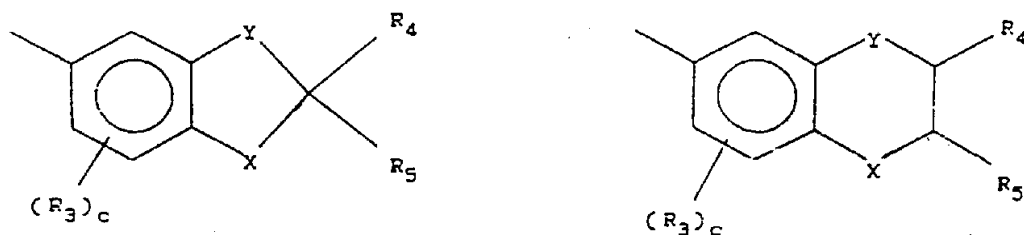
(a)  $R_1$  和  $R_2$  各自可为  $C_1 - 5$  烷基， $C_5 - 6$  环烷基，氟，溴， $R(R')$ N-，或基团  $-O-L$ ，其中 R 和  $R'$  各自代表氢或  $C_1 - 2$  烷基，L 代表  $C_1 - 4$  烷基， $C_1 - 2$  烷基苯基，苯基  $C_1 - 2$  烷基，苯基羰基， $C_1 - 2$  烷基羰基，卤代  $C_1 - 2$  烷基羰基，或  $C_1 - 2$  单烷基氨基羰基，所述卤素指氯或氟；并且 a 和 b 为整数 0 或 1；

(b) B 由下述图式表示：



其中  $R_6$  代表氢， $C_1 - 4$  烷基， $C_1 - 4$  烷氧基，氟，或氯，各  $R_7$  代表  $C_1 - 4$  烷基， $C_1 - 4$  烷氧基，羟基，氯或氟并且 d 为 0 至 2 的整数；以及

(c)  $B'$  为选自下述图式所示的基团：



其中 X 表示氧，Y 表示碳或氧， $R_4$  和  $R_5$  各自代表氢或  $C_{1-4}$  烷基；各  $R_3$  代表  $C_{1-4}$  烷基， $C_{1-4}$  烷氧基，羟基，或氟，并且 C 代表 0 至 2 的整数。

3. 权利要求 1 的萘并吡喃，其中  $R_1$  和  $R_2$  各自可为  $C_1 - C_3$  烷基，氟或基团  $-O-L$ ，其中 L 代表乙酰基，苯甲酰基，甲基，或甲氧基羰基；B 表示苯基或取代苯基，所述苯基取代基为氟，甲基，或甲氧基；B' 代表 2, 3-二氢苯并呋喃-5-基，2-甲基二氢苯并呋喃-5-基，苯并二氢吡喃-6-基，或 1, 3-苯并间二氧杂环戊烯-5-基；并且  $R_3$ ， $R_4$  和  $R_5$  各自代表氢或甲基，以及 a, b 和 d 为整数 0 或 1。

4. 根据权利要求 1 的萘并吡喃化合物，该化合物是

(a) 3-(2, 3-二氢苯并呋喃-5-基)-3-苯基-3H-萘并[2, 1-b]吡喃；

(b) 3-(2, 3-二氢苯并呋喃-5-基)-3-(2-氟苯基)-3H-萘并[2, 1-b]吡喃；

(c) 3-(2, 3-二氢苯并呋喃-5-基)-3-(2-甲氧基苯基)-3H-萘并[2, 1-b]吡喃；

(d) 3-(2-甲基二氢苯并呋喃-5-基)-3-(2-氟苯基)-3H-萘并[2, 1-b]吡喃；

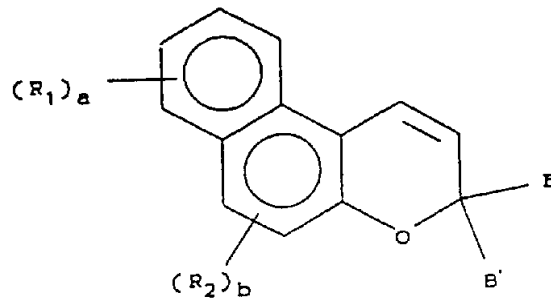
(e) 8-甲氧基-3-(2, 3-二氢苯并呋喃-5-基)-3-(2-氟苯基)-3H-萘并[2, 1-b]吡喃；



(f) 3-(4-甲氧基苯基)-3-(2,4,7-三甲基-2,3-二氢苯并呋喃-5-基)-3H-萘并[2,1-b]吡喃; 和

(g) 3-(1,3-苯并间二氧杂环戊烯-5-基)-3-苯基-3H-萘并[2,1-b]吡喃.

5. 光致变色制品, 该制品包含有机基质材料和光致变色量下述图式所示的萘并吡喃化合物:



其中:

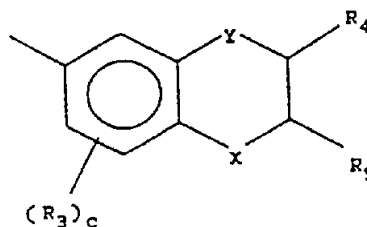
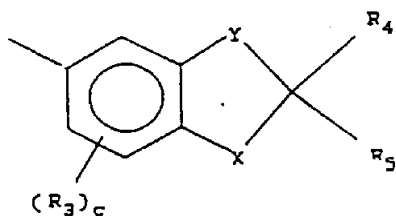
(a)  $R_1$  和  $R_2$  各自可为  $C_1-C_{10}$  烷基,  $C_5-C_7$  环烷基, 卤素,  $R(R')N-$ , 或基团  $-O-L$ , 其中  $R$  和  $R'$  各自代表氢或  $C_1-C_3$  烷基,  $L$  表示  $C_1-C_{12}$  烷基, 苯基  $C_1-C_3$  烷基,  $C_1-C_3$  烷基苯基,  $C_1-C_5$  烷基羰基, 卤代  $C_1-C_4$  烷基羰基,  $C_1-C_4$  单烷基氨基羰基, 丙酮基, 吡啶基, 取代或未取代的芳基羰基, 所述芳基为苯基或萘基, 所述芳基取代基为  $C_1-C_4$  烷基,  $C_1-C_4$  烷氧基, 卤素,  $C_5-C_7$  环烷基, 或  $C_1-C_4$  烷基取代的  $C_5-C_7$  环烷基, 所述卤素或卤代中的卤指氯, 氟, 或溴; 并且  $a$  和  $b$  各自为整数 0, 1 或 2, 其条件是  $a$  和  $b$  的总和不大于 2;

(b)  $B$  为取代的或未取代的苯基或萘基, 所述苯基或萘基的取代基为  $C_1-C_5$  烷基, 卤代  $C_1-C_5$  烷基, 羟基,  $C_1-C_5$  烷氧基,  $C_1-C_4$  烷氧基  $C_1-C_4$  烷基, 卤素, 或  $R(R')N-$ , 其中  $R$  和  $R'$  各自表示



氢或  $C_1 - C_3$  烷基，并且所述卤素或卤代中的卤指氟，氯，或溴；  
和

(c)B' 为选自下述图式所示的基团：



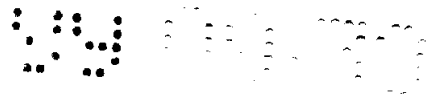
其中 X 表示氧且 Y 为碳或氧；

$R_4$  和  $R_5$  各自代表氢或  $C_1 - C_5$  烷基；各  $R_3$  代表  $C_1 - C_5$  烷基， $C_1 - C_5$  烷氧基，羟基，或卤素，所述卤素指氟，氯，或溴，且 C 为 0 至 3 的整数。

6. 权利要求 5 的光致变色制品，其中有机基质材料选自：聚丙烯酸酯，醋酸纤维素，三乙酸纤维素，乙酸丙酸纤维素，乙酸丁酸纤维素，聚（乙酸乙烯酯），聚（乙烯醇），聚（氯乙烯），聚（偏二氯乙烯），聚碳酸酯，聚氨基甲酸酯，聚（对苯二甲酸乙二醇酯），聚苯乙烯，共聚（苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯），共聚（苯乙烯-丙烯腈），聚乙烯醇缩丁醛以及由多元醇（碳酸烯丙酯）为单体，多官能丙烯酸酯单体，以及二亚烯丙基季戊四醇单体构成的一组单体的聚合物。

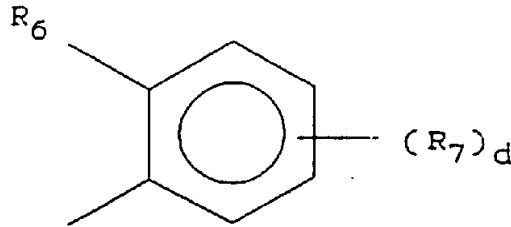
7. 权利要求 6 的光致变色制品，其中：

(a)  $R_1$  和  $R_2$  各自可为  $C_1 - C_5$  烷基， $C_5 - C_6$  环烷基，氟，溴， $R(R')$ N-，或基团  $-O-L$ ，其中 R 和  $R'$  各自代表氢或  $C_1 - C_2$  烷基，L 代表  $C_1 - C_4$  烷基， $C_1 - C_2$  烷基苯基，苯基  $C_1 - C_2$  烷基， $C_1 - C_2$  烷基羰



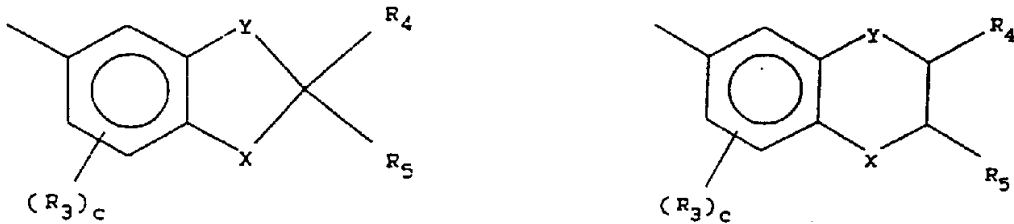
基, 卤代  $C_1-C_2$  烷基巯基, 或  $C_1-C_2$  单烷基氨基巯基, 所述卤代基团指氯, 氟; 并且  $a$  和  $b$  为整数 0 或 1.

(b) B 由下述图式表示:



其中  $R_6$  代表氢,  $C_1-C_4$  烷基,  $C_1-C_4$  烷氧基, 氟, 或氯, 各  $R_7$  代表  $C_1-C_4$  烷基,  $C_1-C_4$  烷氧基, 羟基, 氯或氟并且  $d$  为 0 至 2 的整数; 以及

(c) B' 为选自下述图式所示的基团:



其中  $X$  表示氧,  $Y$  表示碳或氧,  $R_4$  和  $R_5$  各自代表氢或  $C_{1-4}$  烷基; 各  $R_3$  代表  $C_{1-4}$  烷基,  $C_{1-4}$  烷氧基, 羟基, 或氟, 并且  $c$  代表 0 至 2 的整数.

8. 权利要求 5 的光致变色制品, 其中  $R_1$  和  $R_2$  各自可为  $C_1-C_3$  烷基, 氟或基团  $-O-L$ , 其中  $L$  代表乙酰基, 苯甲酰基, 甲基, 或甲基氨基巯基;  $B$  表示苯基或取代苯基, 所述苯基取代基为氟, 甲基, 或甲氧基;  $B'$  代表 2, 3-二氢苯并咪喃-5-基, 2-甲基二氢苯并咪喃-5-基, 苯并二氢吡喃-6-基, 或 1,3-苯并间二氧杂环戊烯-5-基; 并且  $R_3$ ,  $R_4$  和  $R_5$  各自代表氢或甲基, 以及  $a$ ,



b 和 d 为整数 0 或 1.

9. 权利要求 8 的光致变色制品, 其中所述有机基质材料为固体透明的二甘醇双(碳酸烯丙酯)的均聚物或共聚物, 由 4, 4'-二氧基二苯酚-2, 2-丙烷和光气衍生得到的交联碳酸酯树脂, 聚(甲基丙烯酸甲酯), 聚乙烯醇缩丁醛, 或聚氨基甲酸乙酯。

10. 权利要求 9 的光致变色制品, 其中所述光致变色化合物以每平方厘米有机基质材料面积约 0.15 至 0.35mg 的量存在, 其中所述光致变色物质是掺合或涂敷在上述基质材料上。

11. 权利要求 10 的光致变色制品, 其中所述制品为镜片。



# 说 明 书

---

## 光致变色的萘并吡喃化合物

本发明涉及一些新的萘并吡喃化合物。更具体地讲是有关新的光致变色萘并吡喃化合物以及包含这类新的萘并吡喃化合物的组合物及制品。当受到包括紫外线的光辐射时，如受到太阳光和汞灯光线中的紫外线照射时，许多光致变色化合物显示出可逆的颜色变化。当紫外线照射作用被中断时，这类光致化合物就变回到其原色或无色态。

业已合成出多种光致变色化合物并被建议在应用中使用，在这些应用中期望日光导致可逆变色或变暗。U. S. P. 3, 567, 605 (Becker) 描述了一系列吡喃衍生物，包括某些萘并吡喃和萘并吡喃。这些化合物被称作萘并吡喃的衍生物，并且在低于约 $-30^{\circ}\text{C}$ 的温度下，当紫外线照射时这些化合物发生色变，即从无色变成橙黄色。当用可见光照射上述化合物或将温度升至 $0^{\circ}\text{C}$ 以上时发生相反的色变，将颜色变回无色态。

本发明涉及新的萘并吡喃化合物，已发现这些化合物的呈色体比在相同的环位置上无取代基或具有不同取代基的相应化合物具有预料不到的较高的最大吸收。这些化合物在吡喃环的3位上被下述基取代：(i) 芳基取代基和(ii) 在其3和4位碳原子上稠和有5-或6

一员杂环的苯基取代基。

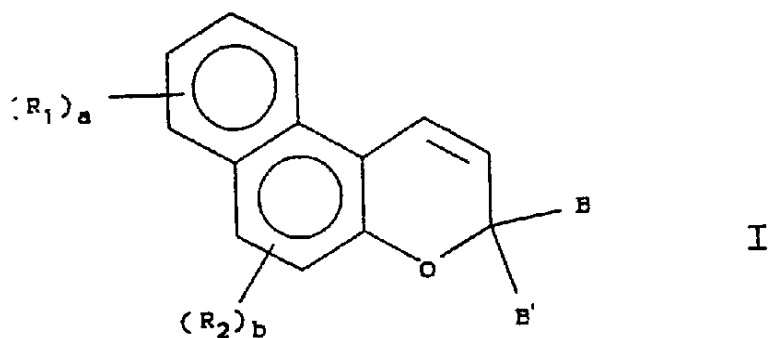
近年来，光致变色塑料材料，特别是光学方面使用的塑料材料已成为令人十分关注的热点，尤其是对光致变色的塑料眼镜片进行了深入研究，这是由于与玻璃镜片相比，塑料镜片具有重量轻的优点。此外，由于光致变色的透明物体能提供潜在的安全特性，故适合交通工具如汽车和飞机使用的这类光致变色的透明物体业已令人感兴趣。

在光学应用如用作常规眼镜镜片中使用的光致变色化合物应具有(a)在近紫外区具有高的发色量子效率(quantum efficiency)，(b)对白色光具有低的消色量子效率，和(c)在环境温度下相对较快的热褪色，但并没有快至具有如此快的热褪色速率，以致白色光消色和热褪色的结合能阻止强太阳光中的紫外线成分引起的呈色。此外，当通常用作眼镜片的平面镜片的普通硬质合成塑料材料中使用有或掺合有这类光致变色化合物时，上述性质最好保留在这类材料内。

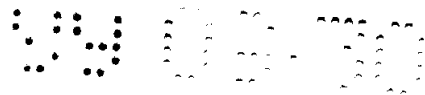
化合物如 3,3-二苯基-3H-茌并[2,1-b]吡喃当受到近紫外线照射时能改变颜色；但在室温或高于室温下，对于在眼镜片中使用，此化合物消色太快。在苯环的间位和对位的任一位置或这两个位置上的取代基导致更快的消色速率，因而形成了更低的色彩强度。化合物 2,2-二苯基-2H-茌并[1,2-b]吡喃在室温下受到近紫外光照射时也呈色，但在适当的时间周期内不会消色。在苯环的间位和对位的任一位置或这两个位置上的取代基对这些化合物的消色速率几乎没有影响。

按照本发明，现已发现某些新的茌并吡喃化合物可被制备，这些化合物在近紫外区具有高的发色量子效率并具有可接受的褪色

率。这些化合物可被称作吡喃环的3位上被下述基团取代的萘并吡喃：(i)芳基取代基和(ii)苯基取代基，该苯基取代基的3和4位碳原子上稠合有5-或6-员杂环，并且上述萘并吡喃可用下述图式表示：

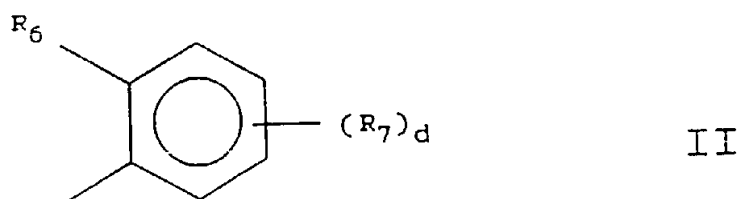


在图式 I 中， $R_1$  和  $R_2$  各自可为  $C_1-C_{10}$  烷基， $C_5-C_7$  环烷基，即环戊基，环己基，和环庚基，卤素， $R(R')N-$ ，或基团  $-O-L$ ，其中  $R$  和  $R'$  各自代表氢或  $C_1-C_3$  烷基， $L$  代表  $C_1-C_{12}$  烷基，即甲基，乙基，丙基，丁基，戊基，己基，庚基，辛基，壬基，癸基，十一烷基和十二烷基，苯基 ( $C_1-C_3$ ) 烷基，即苄基，苯乙基，苯丙基，单一，二-和三 ( $C_1-C_3$ ) 烷基苯基，即甲苯基，二甲苯基，萘基，和枯烯基， $C_1-C_5$  烷基羰基，和卤代 ( $C_1-C_4$ ) 烷基羰基，该基团包含单一，二-，或三-卤素取代基， $C_1-C_4$  单烷基氨基羰基，丙酮基，吡啶基，取代或未取代的芳基羰基，所述芳基为苯基或萘基，所述芳基取代基为  $C_1-C_4$  烷基， $C_1-C_4$  烷氧基，如甲氧基，乙氧基，丙氧基和丁氧基，卤素， $C_5-C_7$  环烷基，或  $C_1-C_4$  烷基取代的  $C_5-C_7$  环烷基，上述卤素(或卤代)基团指氟，氯，或溴，并且  $a$  和  $b$  各自代表整数 0, 1 或 2，其条件是  $a$  和  $b$  的总和不大于 2。



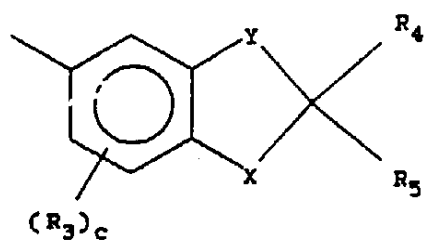
优选  $R_1$  和  $R_2$  各自代表  $C_1 - C_5$  烷基,  $C_5 - C_6$  环烷基, 氟, 溴,  $R$  ( $R'$ )  $N-$ , 或基团  $-O-L$ , 其中  $R$  和  $R'$  各自代表氢或  $C_1 - C_2$  烷基,  $L$  代表  $C_1 - C_4$  烷基,  $C_1 - C_2$  烷基苯基, 苯基  $C_1 - C_2$  烷基, 苯基羰基,  $C_1 - C_2$  烷基羰基, 卤代  $C_1 - C_2$  烷基羰基, 或  $C_1 - C_2$  单烷基氨基羰基, 所述卤素指氟或氯; 并且  $a$  和  $b$  为整数 0 或 1; 更优选权利要求  $R_1$  和  $R_2$  各自代表  $C_1 - C_3$  烷基、氟或基团  $-O-L$ , 其中  $L$  代表乙酰基、苯甲酰基、甲基、或甲氨基羰基。

$B$  可以是取代或未取代的芳基, 萘基或苯基, 所述芳基取代基为  $C_1 - C_5$  烷基, 卤代 ( $C_1 - C_5$ ) 烷基, 羟基,  $C_1 - C_5$  烷氧基,  $C_1 - C_4$  烷氧基 ( $C_1 - C_4$ ) 烷基, 卤素, 或  $R(R')$   $N-$ , 其中  $R$  和  $R'$  各自表示氢或  $C_1 - C_3$  烷基, 所述卤素 (或卤代) 基团指氟, 氯, 或溴。作为优选,  $B$  用下述图式 II 表示:

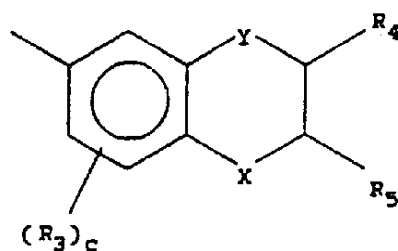


图式 II 中,  $R_6$  代表氢,  $C_1 - C_4$  烷基,  $C_1 - C_4$  烷氧基, 氟, 或氯, 各  $R_7$  代表  $C_1 - C_4$  烷基,  $C_1 - C_4$  烷氧基, 羟基, 氟, 或氯, 以及  $d$  为 0 至 2 的整数。

$B'$  可用下述图式 III 或 IV 之一表示:



III



IV

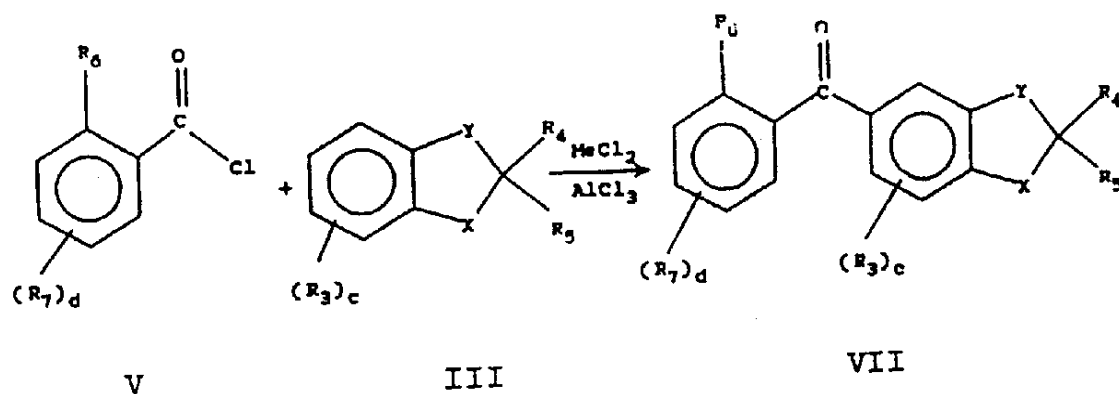
图式 III 或 IV 中，X 为氧或氮且 Y 为碳或氧，其条件是当 X 为氮时，Y 为碳；R<sub>4</sub> 和 R<sub>5</sub> 各代表氢或 C<sub>1</sub>—C<sub>5</sub> 烷基；各 R<sub>3</sub> 代表 C<sub>1</sub>—C<sub>5</sub> 烷基，C<sub>1</sub>—C<sub>5</sub> 烷氧基，羟基，或卤素，所述卤素取代基指氟，氯，或溴，且 C 为 0 至 3 的整数，即 0, 1, 2, 或 3。作为优选，B' 由图式 III 表示，其中 X 为氧；Y 为碳或氧；R<sub>4</sub> 和 R<sub>5</sub> 各自代表氢或 C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub> 烷基；各 R<sub>3</sub> 代表 C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub> 烷基，C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub> 烷氧基，羟基，或氟；以及 C 表示整数 0, 1 或 2。

图式 III 中，当 X 为氧且 Y 为碳以及 C 为 0 时，该基团为 2,3-二氢苯并呋喃-5-基；当 X 为氧且 Y 为氧以及 C 为 0 时，该基团为 1,3-苯并间二氧杂环戊烯-5-基；以及当 X 为氮且 Y 为碳以及 C 为 0 时，该基团为二氢吲哚-5-基。在图式 IV 中，当 X 为氧且 Y 为碳时，上述未取代的基团为苯并二氢吡喃-6-基；当 X 为氧且 Y 也为氧时，上述未取代的基团为 1,4-苯并二氧杂环己烷-6-基；以及当 X 为氮且 Y 为碳时，上述未取代的基团为 1,2,3,4-四氢喹啉-6-基。为了简便起见，这些基团在本文中称作稠合杂环-苯基。

图式 I 所表示化合物可由弗瑞德-克来福特方法制备，使用合适的取代或未取代的图式 V 的苯甲酰氯与市场上可得到的稠合杂

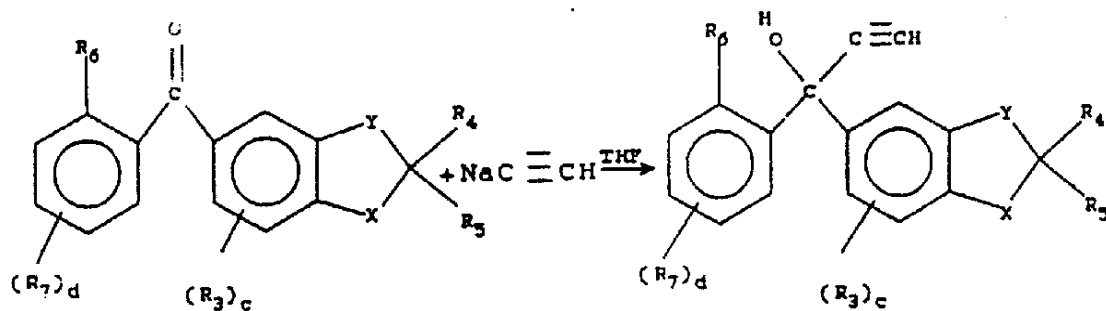
环-苯化合物反应生成图式Ⅲ或Ⅳ的B'结构。参见出版物 Friedel-Crafts and Related Reactions, George A. Olah, Interscience Publishers, 1964, Vol. 3, Chapter XXXI(芳香酮合成), 和“Regioselective Friedel-Crafts Acylation of 1,2,3,4-Tetrahydroquinoline and Related Nitrogen Heterocycles: Effect on NH Protective Groups and Ring Size”, Ishihara, Yugi 等, J. Chem. Soc, Perkin Trans. 1, PP 3401-3406, 1992。如果含氮的稠合杂环-苯化合物不能从市场上得到, 则其可由适当的取代苯酚按 Organic Reactions, Vol. II, PP. 26 和 27 所述的方法制得。

在下所示的反应 A 中, 图式 V 和Ⅲ所代表的化合物溶于溶剂如二硫化碳或二氯甲烷中, 在路易斯酸如氯化铝存在下反应形成相应的图式Ⅶ所示的杂环稠合的二苯酮。



反应 A

在下所示的反应 B 中, 图式Ⅶ所示的杂环稠合二苯酮与乙炔化钠在适宜溶剂, 如无水四氢呋喃中反应形成相应的图式Ⅷ所示的炔丙醇。

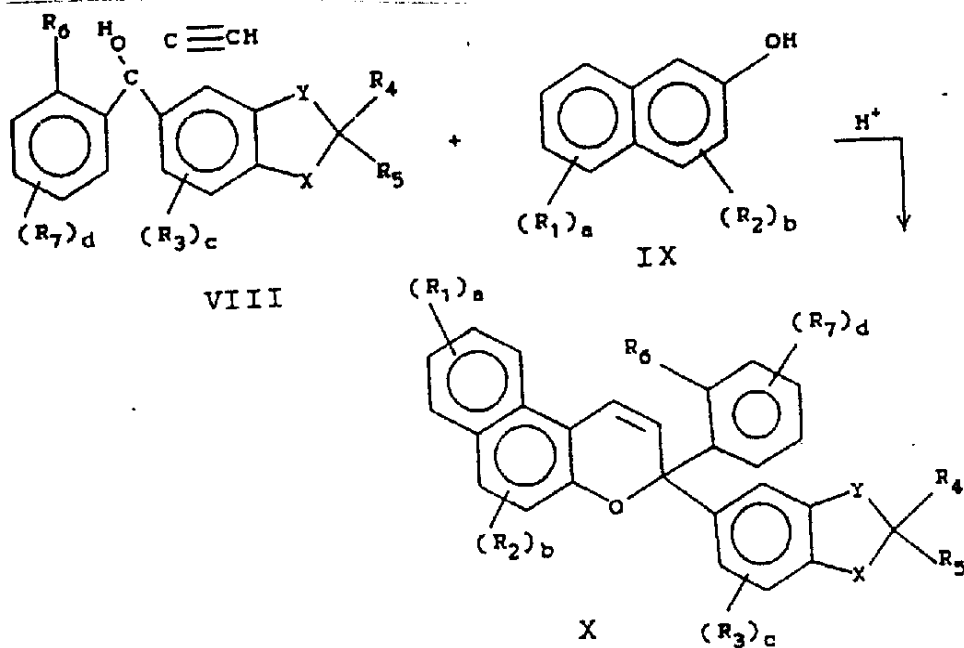


VII

反应 B

VIII

在下所示的反应 C 中，图式 VIII 所示的炔丙醇与适当的图式 IX 所示的取代-2-萘酚在酸性条件下偶合形成图式 X 所示的萘并吡喃，该化合物为图式 I 所示的化合物。



VIII

IX

X

反应 C

通过在反应 A 中用图式 IV 的稠合杂环-苯基替代图式 III 的稠合杂环-苯基，可以制得类似图式 X 所示的那些化合物，只是 3-苯基取代基的 3 和 4 位碳原子上稠合的是一 6-员杂环。

图式 I 所示的化合物可以在那些其中使用有机光致变色物质的

应用中使用，如在光学镜片，象眼镜片和平面镜片，电焊面罩，防护镜，护目镜，照相机透镜，玻璃窗，汽车防风罩，飞机和汽车用透明物体，如T形顶，边窗，和后窗，塑料膜和片，纺织品和涂料，如涂料组合物如油漆，以及各种安全证件的验证标志中使用，所述证件如希望验证或核实其真实性的钞票，护照以及驾驶员的执照。图式I所示的萘并吡喃显示出从无色到黄色至橙色范围的颜色变化。

因此，本发明还涉及光致变色制品，该制品包含有机基质材料和光致变色量的式I所示的萘并吡喃化合物。在本发明的优选实施方案中，该制品所包含的式I萘并吡喃化合物具有前文所述的优选定义。在本发明的另一优选实施方案中，该光致变色制品为镜片。

本发明范围之内想要的萘并吡喃的实例有：

- (1) 3-(2,3-二氢萘并吡喃-5-基)-3-苯基-3H-萘并[2,1-b]吡喃；
- (2) 3-(2,3-二氢萘并吡喃-5-基)-3-(2-氟苯基)-3H-萘并[2,1-b]吡喃；
- (3) 3-(2,3-二氢萘并吡喃-5-基)-3-(2-甲氧基苯基)-3H-萘并[2,1-b]吡喃；
- (4) 5-乙酰氧基-3-(2,3-二氢萘并吡喃-5-基)-3-(2-氟苯基)-3H-萘并[2,1-b]吡喃；
- (5) 8-甲氧基-3-(2,3-二氢萘并吡喃-5-基)-3-(2-氟苯基)-3H-萘并[2,1-b]吡喃；
- (6) 3-(4-甲氧基苯基)-3-(2,4,7-三甲基-2,3-二氢萘并吡喃-5-基)-3H-萘并[2,1-b]吡喃；
- (7) 3-(2-甲基二氢萘并吡喃-5-基)-3-(2-氟苯基)-3H-萘并[2,1-b]吡喃；
- (8) 3-(1,4-萘并二氧杂环己烷-6-基)-3-(2-氟苯基)-3H-萘并[2,1-b]吡喃；
- (9) 3-(1,3-萘并间二氧杂环戊烯-5-基)-3-苯基-3H-



萘并[2,1-b]吡喃；

(10) 3-(二氢吲哚-5-基)-3-苯基-3H-萘并[2,1-b]吡喃；和

(11) 3-(1,2,3,4-甲氢化喹啉-6-基)-3-苯基-3H-萘并[2,1-b]吡喃。

市场上可得到的含有卤化银颗粒的光反应性无机玻璃镜片在太阳光下变暗成灰色或棕色。为了在塑料镜片中使用图式 I 的有机光致变色萘并吡喃重复该颜色变化，设想将这类萘并吡喃与其它适宜的互补有机光致变色材料结合使用，以便当含有这类光致变色材料的塑料镜片受到紫外线照射时它们一起产生所希望的灰色或棕色色荫。例如，能变色成黄色的化合物与能变色成适宜紫色的化合物掺合产生棕色。同样，其发色态为橙色的化合物当与适宜的呈蓝色的化合物结合使用时将产生灰色。

特别优选的可使用的互补有机光致变色化合物的种类包括：U. S. P. 4,816,584 中所述的紫/蓝螺(二氢吲哚)萘并噁嗪；U. S. P. 4,637,698 中所述的螺(二氢吲哚)吡啶并萘并噁嗪光致变色化合物；U. S. P. 3,562,172, 3,578,602, 4,215,010 和 4,342,668 中所述的螺(二氢吲哚)萘并噁嗪；以及 U. S. P. 4,818,096 中所述的在吡喃环的 2 位上具有含氮取代基的萘并吡喃和萘并吡喃。据报道所有这些前述噁嗪—和吡喃—类的有机光致变色化合物在受到紫外线照射时显示出从无色至紫/蓝色的颜色变化。所有这些美国专利所公开的内容可并入本文作为参考。

其它所期待的当受到紫外线作用时能显示出从无色到黄/橙色颜色变化并可结合使用增强本发明的萘并吡喃化合物的黄/橙色的

互补有机光致变色化合物包括：U. S. P. 4,826,977 中所公开的在吡喃环 2 位上具有螺金刚烷基团的苯并吡喃和萘并吡喃；以及 U. S. P. 5,066,818 中所述的萘并吡喃化合物。

本发明的萘并吡喃化合物可以与前述的互补或增强有机光致变色化合物以下述量或下述比率混合或结合使用，以使得涂敷有上述化合物的混合物或其中掺有上述化合物混合物的有机基质材料在受到未经过滤的太阳光照射时显示出本质上不鲜明的颜色，即，激活的光致变色化合物可能给出接近中性灰色或棕色。所用光致变色化合物的相对量可以变化，部分依赖于这种化合物的激活体种类颜色的相对强度。

例如，本发明萘并吡喃化合物可与一种或多种前述紫/蓝恶嗪一和/或吡喃类有机光致变色化合物以这样的量和比率结合，该量或比率能使涂敷有上述化合物混合物或其中掺有上述化合物混合物的有机基质材料显示出近棕色颜色。一般来说，前述恶嗪一和吡喃一类化合物与本发明萘并吡喃化合物的重量比在约 1:3 至约 3:1 之间，如在约 1:2 或 0.75:1 和约 2:1 之间变化。

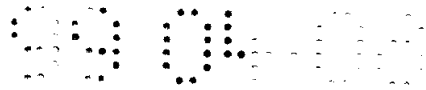
近中性灰色颜色显示出在可见光范围内的 400 和 700nm 之间，如 440 和 660nm 之间具有相对等量吸收的光谱。近棕色颜色显示出其中在 400—550nm 范围的吸收在一定程度上大于在 550—700nm 范围内吸收的光谱。另一种描述色彩的方式是依据其色坐标，它描述了除其亮度系数，即其色度之外的色彩性质。在 CIE 体系中，色坐标通过求三色激励值与其总和的比率得到，即  $x = X/X+Y+Z$  和  $y = Y/X+Y+Z$ 。如 CIE 体系中所述的顏色可以标绘在色度图中，其通常为色度坐标  $x$  和  $y$  的曲线图。参见 F. W. Billmeyer, Jr. 和

Max Saltzman 的 Principles of Color Technology, P 47—52, Second Edition, John Wiley and Sons, N. Y. (1981)。

涂敷在或掺合在基质材料中的光致变色物质或含此物质的组合物的量并不重要,只要有足够量上述物质被用于产生肉眼可察觉的光致变色效果即可。一般这种量被称作光致变色量。所用的具体量通常依赖于当其受到照射时所希望得到的色彩强度以及依赖于掺合或涂敷光致变色物质所使用的方法。一般所涂敷或掺合的量越多,色彩强度就越强。

通常,掺合在或涂敷到基质材料中的每种光致变色物质的量以重量百分比计可以从约 0.01% 或 0.05% 至约 10% 至 20%。更典型地,掺合在或涂敷到基质材料中的光致变色物质的量以基质材料的重量计从约 0.01 重量% 至约 2 重量%,尤其是从约 0.01 重量% 至约 1 重量%,如从约 0.1 重量% 或 0.5 重量% 至约 1 重量%。另一种表示方法为掺合在或涂敷到光学基质材料中的光致变色物质的总量为每平方厘米掺有或涂敷有光致变色物质的基质材料面积约 0.15 至约 0.35 毫克。

本发明的光致变色化合物,这类化合物与其它光致变色化合物的混合物,或含其的组合物(以下简称“光致变色物质”)可使用文献中所述的各种方法涂敷到或掺合到基质材料中。这些方法包括在基质材料内溶解或分散上述光致变色物质,如通过将基质材料浸入在光致变色物质的热溶液内或通过热转移方式使光致变色物质吸入到基质材料内;在其质材料的邻近层之间加入光致变色物质作为隔离层,如作为聚合物膜的一部分;涂敷光致变物色质使其作为基质材料表面涂层部分。术语“吸入”是指并包括光致变色物质单独渗透到

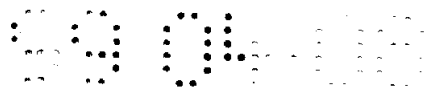


基质材料内，溶剂协助吸收的光致变色物质转移到多孔聚合物内，汽相转移，以及其它这种转移机理。参见 U.S.P. 5,066,818，第 14 栏，41 行至第 15 栏 25 行有关上述方法的实例。

聚合物基质材料通常为透明的，但可以为半透明乃至不透明的。聚合物产品仅需要是电磁光谱部分的光波可穿透过的，该光谱部分能激活光致变色物质，即能透过能产生光致变色物质的开型 (open form) 的紫外线波长光和包括上述光致变色物质在其紫外光激活体即开型的最大吸收波长的可见光谱部分。并且所述树脂的色彩不应当掩蔽所述光致变色物质激活体的颜色，因此这种颜色的改变对观察者是十分明显的。优选这种基质材料制品为固体透明或光学透明材料。

可与本申请的光致变色物质或组合物一同使用的基质材料的实例包括：多元醇(碳酸烯丙酯)单体如二甘醇双(碳酸烯丙酯)的聚合物，即均聚物和共聚物，多官能丙烯酸酯单体的聚合物，即均聚物和共聚物，聚丙烯酸酯，它为丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯如丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯的聚合物，醋酸纤维素，三乙酸纤维素，乙酸丙酸纤维素，乙酸丁酸纤维素，聚乙酸乙烯酯，聚乙烯醇，聚氯乙烯，聚偏二氯乙烯，聚氨基甲酸酯，聚碳酸酯，聚对苯二甲酸乙二醇酯，聚苯乙烯，共聚(苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯)，共聚(苯乙烯-丙烯腈)，聚乙烯醇缩丁醛以及二亚烯丙基季戊四醇的聚合物，即均聚物和共聚物，特别是其与多元醇(碳酸烯丙酯)单体如二甘醇双(碳酸烯丙酯)，以及丙烯酸酯单体的共聚物。

透明共聚物和透明聚合物的掺合物也适合用作基质材料。优选的基质材料为光学透明的聚合有机材料，它由下述聚合物制得：聚乙烯醇缩丁醛；聚氨基甲酸乙酯；聚



碳酸酯树脂，如由双酚 A 和光气衍生得到的交联碳酸酯树脂，即聚(4,4'-二氧基二苯酚-2,2-丙烷)，以 LEXAN 商标名销售；聚甲基丙烯酸甲酯，如以 PLEXIGLAS 商标名销售的材料；多元醇(碳酸烯丙酯)，尤其是二甘醇双(碳酸烯丙酯)的聚合物，其中二甘醇双(碳酸烯丙酯)单体以 CR-39 商标名销售，以及多元醇(碳酸烯丙酯)如二甘醇双(碳酸烯丙酯)与其它可共聚单体物质的共聚物，如与醋酸乙烯的共聚物，如含有 80—90% 二甘醇双(碳酸烯丙酯)和 10—20% 乙酸乙烯酯，特别是 80—85% 双(碳酸烯丙酯)和 15—20% 乙酸乙烯酯的共聚物，以及与具有末端二烯丙酯官能性(functionality)的聚氨基甲酸乙酯共聚物，这在 U. S. P. 4,360,653 中得到叙述，乙酸纤维素，丙酸纤维素，丁酸纤维素，乙酸丁酸纤维素，聚苯乙烯以及苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯的共聚物，乙酸乙烯酯和丙烯腈的共聚物。

可聚合形成透明基质材料的多元醇(碳酸烯丙酯)为支链或直链脂族或芳族液态多元醇的碳酸烯丙酯，如脂族二元醇双(碳酸烯丙酯)化合物，或亚烷基双酚双(碳酸烯丙酯)化合物。这些单体可被称作多元醇如二元醇的不饱和聚碳酸酯。这些单体可按本专业公知的方法制备，如 U. S. P. 2,370,567 和 2,403,113 所述的方法。

出于医学原因或由于流行的缘故，相容(化学上和色彩上)染料即染料可涂敷于基质材料上得到更具美学的结果。所选择的特定染料随着前述需要及所得到的结果不同而变化。方案之一是选择染料补色由激活的光致变色物质所产生的颜色，得到更不鲜明的颜色或吸收特定波长的入射光。在另一方案中，选择染料以得到光致变色物质在失活态时基质基体所需要的颜色。

一般通过将基质材料浸入到所选择染料的热水分散液中完成着色。着色程度通过控制染色浴的温度及基质材料在染色浴中保留的时间加以控制。通常染色浴的温度低于  $100^{\circ}\text{C}$ ，如  $70^{\circ}\text{C}$  至  $90^{\circ}\text{C}$ ，诸如  $80^{\circ}\text{C}$ ，并且基质材料在染色浴中的保留时间不超过 5 分钟，如在 0.5 和 3 分钟之间，如约 2 分钟。着色程度应使所形成的制品具有约 70% 至 85%，如 80—82% 的光透性。

在光致变色物质涂敷或掺合到基质材料内之前、同时或之后也可以掺合入辅助材料。例如，紫外线吸收剂和光致变色物质在涂敷到基质材料之前可以先混合或者这类吸收剂在光致变色物质和入射光之间叠加或叠合成层。并且，稳定剂和光致变色物质在涂敷到其质材料之前可以先混合以改进光致变色物质的耐光疲劳性。所要的稳定剂如受阻胺光稳定剂和单线态氧淬灭剂，如镍离子与有机配体的配合物。它们可以单独使用或结合使用。这些稳定剂见 U. S. P. 4, 720, 356 中所述。最后，在基质材料的表面涂上适当的保护性涂料。它们可以是抗磨性涂料和/或充当氧阻挡层的涂料。这些涂料为本专业已知的。

本发明用下述实施例进行了更详尽的描述，但这些实施例仅为说明性实施例，因为对于本专业技术人员而言进行各种改进和变化是十分显然的。

#### 实施例 1

##### 步骤 1

将 2,3-二氢苯并呋喃(9.25g, 0.077 摩尔)和<sup>加</sup>到容有 100ml 二氯甲烷和 10.8g(0.077 摩尔)苯甲酰氯的反应烧瓶中。缓慢加入氯化铝(12.32g, 0.092 摩尔)并将形成的混合物在氮气氛下搅拌 2 小时。

向反应混合物中加入 5% 盐酸溶液并搅拌至无色。分离有机层并将水层用 100ml 二氯甲烷反萃取。合并有机部分并加入含有 1ml 三乙胺的 10% 氢氧化钠水溶液来除去未反应完的原料。搅拌混合物并分出有机层，用硫酸镁干燥。真空除去残余的二氯甲烷。将得到的浅黄色油溶于己烷中，然后在干冰/丙酮浴中冷却所述溶液诱导结晶。真空过滤收集到 7.8g 5-苯甲酰基-2,3-二氢苯并咪唑晶状产物。

### 步骤 2

将步骤 1 得到的 5-苯甲酰基-2,3-二氢苯并咪唑 (7.8g, 0.035 摩尔) 加到含有 300ml 被乙炔饱和的四氢咪唑的反应烧瓶内。将 10.0g 18 重量% 乙炔钠的二甲苯/矿物油的悬浮液 (0.035 摩尔乙炔钠) 缓慢加到搅拌的溶液内。在室温和氮气氛中 16 小时后，将反应混合物溶于 5% 盐酸水溶液内。用三份 100ml 二氯甲烷提取所形成的混合物。合并有机提取物，硫酸镁干燥。真空除去二氯甲烷溶剂，得 7.0g 含 1-(2,3-二氢苯并咪唑-5-基)-1-苯基-2-丙炔-1-醇的产物，该产物不用进一步纯化而直接用于下步中。

### 步骤 3

将步骤 2 的产物 (7.0g) 加到容有 300ml 苯和 4.0g 2-羟基萘的反应烧瓶内。加入催化量的十二烷基苯磺酸 (3 滴)。加热混合物至 40°C 并在氮气氛下搅拌 1 小时。然后将反应混合物溶于蒸馏水内并用 300ml 10% 氢氧化钠水溶液洗涤。分出有机层，硫酸镁干燥并真空除去剩余的苯。将所得残留物溶于己烷/乙醚混合物内并在干冰/丙酮浴中冷却此混合物诱导结晶。真空过滤收集所形成的晶体，将其溶于己烷：乙酸乙酯 (9:1) 混合物内，搅拌一个半小时，真空过滤收集。得约 3.0g 晶状产物，熔点：128-131°C，液相色谱分析表明

纯度为 97.7%。核磁共振(NMR)谱表明该固体结晶产物具有符合 3-(2,3-二氢苯并呋喃-5-基)-3-苯基-3H-萘并[2,1-b]吡喃的结构。

## 实施例 2

利用实施例 1 的步骤 1 的方法,但下述除外:用 2-氟苯甲酰氯(13.2g, 0.083 摩尔)替代苯甲酰氯;混合物搅拌 1 小时;合并的有机部分随后用蒸馏水反萃取。回收到 19.5g 含 5-(2-氟-苯甲酰基)-2,3-二氢苯并呋喃产物。

利用实施例 1 的步骤 2 的方法,但只是用 5-(2-氟苯甲酰基)-2,3-二氢苯并呋喃(8g, 0.033 摩尔)被用作反应物;反应混合物搅拌 20 小时;使用 10% 盐酸水溶液溶解反应混合物;并且合并的有机部分用两份水洗涤,每份各约 300ml。得到 7.0g 含有 1-(2,3-二氢苯并呋喃-5-基)-1-(2-氟苯基)-2-丙炔-1-醇产物。

利用实施例 1 的步骤 3 的方法,只是使用 1-(2,3-二氢苯并呋喃-5-基)-1-(2-氟苯基)-2-丙炔-1-醇(7.0g)、甲苯(300ml),和催化量对-甲苯磺酸(3 滴);反应混合物加热至 45°C。有机层分出后,水层用约 100ml 二氯甲烷洗涤一次并合并有机部分。合并的有机提取物用硫酸镁干燥并真空蒸发,得 7.0g 油。

上述油用硅胶柱纯化,1:4 的乙酸乙酯:己烷混合物用作洗脱剂。收集光致变色馏份,合并并将残留的洗脱剂真空除去。按实施例 1 的步骤 3 所述分离出晶体。得 3.0g 晶状产物,熔点:110-113°C,液相色谱分析测定纯度为 99.8%。核磁共振(NMR)谱表明该固体结晶产物具有符合 3-(2,3-二氢苯并呋喃-5-基)-3-



(2-氟苯基)-3H-茛并[2,1-b]吡喃。

### 实施例 3

仿照实施例 1 的步骤 1 的方法, 只是用 2-茴香酰氯(14.2g, 0.083 摩尔)替代苯甲酰氯作为反应物并将反应混合物搅拌一小时。回收到 16.7g 5-(2-甲氧基苯甲酰基)-2,3-二氢茛并吡喃晶状产物并用于下一步骤内。仿照实施例 1 的步骤 2 的方法, 只是合并的有机部分用蒸馏水洗涤。得 16.7g 含 1-(2,3-二氢茛并吡喃-5-基)-1-(2-甲氧基苯基)-2-丙炔-1-醇产物。

利用实施例 1 的步骤 3 的方法, 只是使用含有 1-(2,3-二氢茛并吡喃-5-基)-1-(2-甲氧基苯基)-2-丙炔-1-醇的产物和催化量对-甲苯磺酸; 反应混合物加热至 35°C; 使用实施例 2 的油纯化方法。得 3.7g 晶状产物, 熔点: 142-144°C 且液相色谱分析测定纯度为 99.5%。核磁共振(NMR)谱表明所得固体晶状产物具有符合 3-(2,3-二氢茛并吡喃-5-基)-3-(2-甲氧基苯基)-3H-茛并[2,1-b]吡喃的结构。

### 实施例 4

利用实施例 1 的步骤 1 的产物, 只是用 2-氟苯甲酰氯(13.2g, 0.083 摩尔)替代苯甲酰氯作为反应物, 混合物搅拌一小时, 合并的有机部分用蒸馏水反萃取。回收到 19.5g 含 5-(2-氟苯甲酰基)-2,3-二氢茛并吡喃产物。仿照实施例 1 的步骤 2 的方法, 只是使用 5-(2-氟苯甲酰基)-2,3-二氢茛并吡喃(5g, 0.02 摩尔)以及合并的有机部分用蒸馏水洗涤。得 4.3g 含 1-(2,3-二氢茛并吡喃-5-基)-1-(2-氟苯基)-2-丙炔-1-醇的黄色油状产物。

利用实施例 1 的步骤 3 的方法, 只是使用步骤 2 的 1-(2,3-

二氢苯并咪唑-5-基)-1-(2-氟苯基)-2-丙炔-1-醇(4.3g)、3-乙酰氧基-2-萘酚(3.3g, 0.016 摩尔), 以及催化量对-甲苯磺酸; 反应混合物加热至 45°C; 并使用实施例 2 的油分离方法。得 4.6g 晶状产物, 熔点: 156-157°C, 液相色谱分析测定纯度为 99.0%。核磁共振(NMR)谱表明所得固体晶状产物具有符合 5-乙酰氧基-3-(2,3-二氢苯并咪唑-5-基)-3-(2-氟苯基)-3H-萘并[2,1-b]吡喃的结构。

#### 实施例 5

仿照实施例 1 的步骤 1 的方法, 只是用 2-氟苯甲酰氯(13.2g, 0.083 摩尔)替代苯甲酰氯作为反应物以及混合物搅拌一小时。回收得到 16.0g 5-(2-氟苯甲酰基)-2,3-二氢苯并咪唑产物。仿照实施例 1 的步骤 2 的方法, 但使用步骤 1 所得的 5-(2-氟苯甲酰基)-2,3-二氢苯并咪唑(12.5g, 0.051 摩尔)。得 11.0g 含 1-(2,3-二氢苯并咪唑-5-基)-1-(2-氟苯基)-2-丙炔-1-醇的产物。

利用实施例 1 的步骤 3 的方法, 只是使用步骤 2 所得的 1-(2,3-二氢苯并咪唑-5-基)-1-(2-氟苯基)-2-丙炔-1-醇(5.0g)、6-甲氧基-2-羟基萘、以及催化量对-甲苯磺酸; 反应混合物加热至 35°C 并搅拌 1.5 小时; 以及使用实施例 2 的油纯化方法。得 4.3g 晶状产物, 熔点: 164-167°C, 液相色谱分析测定纯度为 95.0%。核磁共振(NMR)谱表明所得固体晶状产物具有与 8-甲氧基-3-(2,3-二氢苯并咪唑-5-基)-3-(2-氟苯基)-3H-萘并[2,1-b]吡喃相一致的结构。

#### 实施例 6

##### 步骤 1

2,5-二甲基苯酚(30.0g, 0.25 摩尔)加到容有 300ml 乙醇和 17.0g(0.3 摩尔)氢氧化钾的反应烧瓶内。在 15 分钟内向搅动着的溶液内缓慢加入烯丙基溴。反应混合物在氮气氛下回流 4 小时。真空除去过量溶剂并将残留固体溶于 200ml 5% 氢氧化钠水溶液内, 用三份二氯甲烷提取, 每份约 100ml。合并有机提取物, 硫酸镁干燥, 真空蒸发, 得 33.3g 含所要的 2,5-二甲基苯基烯丙基醚的黄色油状产物。

### 步骤 2

将步骤 1 所得的 2,5-二甲基苯基烯丙基醚(33.3g, 0.21 摩尔)加到配有水冷凝器的反应烧瓶内并在氮气氛下搅拌加热至 195°C。2 小时后, 温度降至 140°C 并加入数滴十二烷基苯磺酸。反应混合物缓慢加热至 195°C 并保持 3 小时。冷却反应混合物并溶在 5% 氢氧化钠水溶液内。所形成的混合物用三份 100ml 二氯甲烷提取。合并有机提取物, 硫酸镁干燥并减压蒸除。所得产物在 6mmHg 减压下于 80°C 头温蒸馏, 得 11.0g 清亮无色油。核磁共振(NMR)谱表明该产物具有与 2,3-二氢-2,4,7-三甲基苯并呋喃相一致的结构。

### 步骤 3

将步骤 2 所得的 2,3-二氢-2,4,7-三甲基苯并呋喃(5.0g, 0.031 摩尔)加到置有 300ml 二氯甲烷和 5.3g(0.031 摩尔)对甲氧苯甲酰氯的反应烧瓶内。向此搅拌溶液中缓慢加入氯化铝(5.0g, 0.037 摩尔)。1.5 小时后将反应混合物溶在 20% 盐酸水溶液内并搅拌 10 分钟。分出有机层并将水层用 100ml 二氯甲烷洗涤一次。合并有机提取物, 用约 200ml 蒸馏水洗涤, 分离, 硫酸镁干燥。真空除去溶剂二氯甲烷, 得 7.0g 含所要的酮, 5-(4-甲氧基苯甲酰基)-2,4,

7-三甲基-二氢苯并咪唑。

#### 步骤 4

将步骤 3 的 5-(4-甲氧基苯甲酰基)-2,4,7-三甲基-二氢苯并咪唑(7.0g, 0.024 摩尔)加到含有 300ml 被乙炔饱和的四氢咪唑的反应烧瓶内。向搅拌的溶液中加入 8.1g18%(重量)乙炔钠的二甲苯/轻矿物油)溶液(0.028 摩尔乙炔钠)。72 小时后将反应混合物溶在 10% 盐酸水溶液内并用三份二氯甲烷提取, 每份约 100ml。合并有机提取液并用硫酸镁干燥。真空移去二氯甲烷。所得含 1-(2,3-二氢-2,4,7-三甲基苯并咪唑)-5-基-1-(4-甲氧基)-2-丙炔-1-醇的产物直接在下一步骤中使用。

#### 步骤 5

步骤 4 的 1-(2,3-二氢-2,4,7-三甲基苯并咪唑)-5-基-1-(4-甲氧基)-2-丙炔-1-醇(5.0g)加到容有 300ml 苯和 2.3g(0.016 摩尔)2-羟基萘的反应烧瓶内。向搅拌的溶液中加入催化量对-甲苯磺酸并在氮气气氛下加热混合物至 35°C。1.5 小时后, 将反应混合物溶在 20% 氢氧化钠水溶液内并用三份二氯甲烷提取, 每份约 100ml。合并有机提取液并用硫酸镁干燥。真空除去二氯甲烷。所得产物用硅胶柱纯化, 乙酸乙酯: 己烷(1:4)混合物为洗脱剂。合并光致变色馏份并真空除去剩余的洗脱剂。残留油状物从己烷中结晶, 得 200mg 所要的光致变色化合物。晶状产物的熔点为 162-164°C, 液相色谱分析测定纯度为 98.8%。核磁共振(NMR)光谱表明该固体晶状产物具有与 3-(4-甲氧基)-3-(2,4,7-三甲基二氢苯并咪唑-5-基)-3H-萘并[2,1-b]-吡喃相一致的结构。

### 实施例 7

按实施例 6 的步骤 1 和 2 所述方法，在步骤 1 中使用苯酚替代 2,5-二甲基苯酚，制备 2-甲基二氢苯并呋喃。有关该合成的另外资料可参见 Organic Reactions, Vol. I, P26 和 27。仿照实施例 1 的步骤 1, 2 和 3 的方法，但在步骤 1 中使用 2-甲基二氢苯并呋喃替代 2,3-二氢苯并呋喃。所得产物经液相色谱分析测定其纯度为 98.6%。核磁共振(NMR)光谱表明所得产物具有与 3-(2-甲基二氢苯并呋喃-5-基)-3-(2-氟苯基)-3H-茌并[2,1-b]吡喃相一致的结构。

### 实施例 8

利用实施例 1 的步骤 1 的方法，只是用 2-氟苯甲酰氯(5.0g, 0.032 摩尔)替代苯甲酰氯；用 1,4-茌并二氧杂环己烷(4.4g, 0.032 摩尔)替代 2,3-二氢苯并呋喃；并将反应混合物搅拌一小时。分离到 8.0g 白色晶状产物 5-(2-氟苯甲酰基)-1,4-茌并二氧杂环己烷。仿照实施例 1 的步骤 2 的方法，只是使用 5-(2-氟苯甲酰基)-1,4-茌并二氧杂环己烷(8.0g, 0.031 摩尔)并将反应混合物搅拌 20 小时。得 7.0g 含 1-(1,4-茌并二氧杂环己烷-6-基)-1-(2-氟苯甲酰基)-2-丙炔-1-醇的产物。

利用实施例 1 步骤 3 的方法，只是使用步骤 2 的含 1-(1,4-茌并二氧杂环己烷-6-基)-1-(2-氟苯甲酰基)-2-丙炔-1-醇的产物(7.0g)、2-萘酚(3.6g)、和催化量对-甲苯磺酸；混合物搅拌 2 小时；并使用实施例 2 的油纯化方法。得晶状产物约 0.5g，熔点：143-147°C，液相色谱分析测定纯度为 97.3%。核磁共振(NMR)谱表明所得固体晶状产物具有与 3-(1,4-茌并二氧杂环

己烷-6-基)-3-(2-氟苯基)-3H-茚并[2,1-b]吡喃相一致的结构。

## 实施例 9

### 步骤 1

将胡椒醛(10.0g, 0.067 摩尔)加到容有 100ml 四氢呋喃的反应烧瓶内。在氮气气氛下缓慢加入苯基溴化镁(0.08 摩尔)并将所形成的混合物加热至 66°C 并搅拌一小时。反应混合物加到 5% 盐酸和冰的溶液内。分出有机层并将水层用三份 100ml 二氯甲烷洗涤。合并有机部分并用硫酸镁干燥。真空除去残余二氯甲烷。分离得到约 15.0g 白/黄色油状产物。核磁共振(NMR)光谱表明该产物与  $\alpha$ -苯基-1,3-茚并间二氧杂环戊烯-5-甲醇相符。

### 步骤 2

将步骤 1 的 2-苯基-1,3-茚并间二氧杂环戊烯-5-甲醇(10.0g, 0.044 摩尔)溶于反应烧瓶内的 300ml 二氯甲烷内并加入重铬酸吡啶鎓(25.0g, 0.066 摩尔)。在氮气气氛中室温反应 16 小时后, 反应混合物用乙醚稀释并真空滤去固体。将液体部分蒸发得 8.3g 微粘性白色油。核磁共振(NMR)光谱表明该产物具有与 5-苯甲酰基-1,3-茚并间二氧杂环戊烯相一致的结构。

### 步骤 3

仿照实施例 1 步骤 2 的方法, 只是用 5-苯甲酰基-1,3-茚并间二氧杂环戊烯(8.3g)替代 5-(苯甲酰基)-2,3-二氧茚并呋喃作为反应物, 并在反应混合物室温搅拌 22 小时之后, 将 pH 值降至约 2.0。得 9.0g 含 1-(1,3-茚并间二氧杂环戊烯-5-基)-1-苯基-2-丙炔-1-醇的产物。

#### 步骤 4

将步骤 3 所得的 1-(1,3-苯并间二氧杂环戊烯-5-基)-1-苯基-2-丙炔-1-醇(3.5g, 0.014 摩尔)和 2-萘酚(2.0g, 0.014 摩尔)加到置有 300ml 甲苯的反应烧瓶内。在氮气氛下缓慢加入催化量对-甲苯磺酸并室温搅拌反应混合物 2 小时。然后,将反应混合物加到 200ml 20% 氢氧化钠水溶液内并洗涤。分出有机层并用硫酸镁干燥。滤出固体并将残留油在硅胶柱上纯化,氯仿作为洗脱剂。将所得橙色油溶于己烷/乙醚混合物内并在干冰/丙酮浴中冷却此混合物诱发结晶。真空过滤收集所形成的晶体。得约 4.1g 晶状产物,熔点: 168—170°C,液相色谱分析测定其纯度为 99.8%。核磁共振(NMR)光谱表明该固体结晶产物具有和 3-(1,3-苯并间二氧杂环戊烯-5-基)-3-苯基-3H-萘并[2,1-b]吡喃相一致的结构。

#### 对比实施例 1

将 1,1-二苯基-2-丙炔-1-醇(20.8g, 0.1 摩尔)加到含有 200ml 苯和 15g 2-萘酚的反应烧瓶内。反应混合物加热至 55°C 并待所有 2-萘酚溶解之后向搅拌的反应混合物中加入 0.25g 对-甲苯磺酸。混合物从浅褐色变至暗黑色,开始放热,温度升至 70°C。数分钟后,反应混合物发亮并开始冷却。30 分钟后将反应混合物注入到 100ml 10% 氢氧化钠水溶液内并摇动。有机相用 10% 氢氧化钠水溶液洗涤一次,然后用水洗涤。在旋转蒸发器上除去溶剂苯。将所得浅褐色固体残留物用 100ml 己烷浆化并过滤。滤出固体再用 100ml 己烷洗涤,干燥,得 18.4g 3,3-二苯基-3H-萘并[2,1-b]吡喃产物。该固体产物熔点为 156—158°C,其纯度经液相色谱分析测定为

98%。

### 对比实施例 2

将苯甲醚(10.8g, 0.1 摩尔)和苯甲酰氯(14g, 0.1 摩尔)溶于 200ml 己烷内并室温搅拌。在 15 分钟内向反应混合物中缓慢加入无水氯化铝(15g)。将反应混合物再搅拌 15 分钟。滤去己烷并将所形成的粘性残留物用 200ml 冰和稀盐酸混合物小心水解。将有机部分溶于二氯甲烷中并将所形成的溶液用水洗涤。用旋转蒸发器除去二氯甲烷, 将所剩下的油产物静置固化。分离固化产物, 用两份 50ml 戊烷洗涤, 干燥, 得 4-甲氧基二苯甲酮。

按实施例 1 步骤 2 的方法将 10g 上述 4-甲氧基二苯甲酮转化成炔丙醇。所得产物的 NMR 分析表明它为具有 1-苯基-1-(4-甲氧基苯基)-2-丙炔-1-醇结构的化合物与起始原料酮 4-甲氧基二苯甲酮的 3:1 混合物。

上述粗炔丙醇加到含有 5g 2-萘酚、40g 无水酸性氧化铝和 200ml 甲苯浆状物的反应烧瓶内。所形成的反应混合物加热回流 30 分钟, 冷却并过滤。氧化铝用每份 100ml 己烷洗涤两次。合并甲苯和己烷部分并在旋转蒸发器上除去有机溶剂。所得产物为橙色油, 将该油溶于己烷和乙醚混合物中, 然后在干冰/丙酮浴中冷却此溶液诱发结晶。结晶产物用乙醚洗涤并干燥, 得 1.4g 产物, 熔点 149-150°C。核磁共振(NMR)光谱表明此固体产物具有符合 3-苯基-3-(4-甲氧基苯基)-3H-萘并[2,1-b]吡喃的结构。

### 对比实施例 3

仿照实施例 1 步骤 1 和 2 的方法, 只是在步骤 1 中用苯甲醚替代 2,3-二氢萘并吡喃以及用 2-氟苯甲酰氯替代苯甲酰氯。所得产



物含 1-(4-甲氧基-3-甲基-苯基)-1-(2-氟苯基)-2-丙炔-1-醇。利用实施例 1 步骤 3 的方法，只是使用前一步骤所得的 1-(4-甲氧基-3-甲基苯基)-1-(2-氟苯基)-2-丙炔-1-醇 (5.5g, 0.02 摩尔)、2-萘酚 (3.0g)，以及催化量对-甲苯磺酸；并将反应混合物加热至 35℃ 搅拌数小时。

所得油状产物在硅胶柱上纯化，用 1:5 的乙酸乙酯:己烷的混合物作为第一洗脱剂，继之用 1:1 的氯仿:己烷混合物作为第二洗脱剂。收集洗脱液并除去溶剂，得 2.0g 固体产物。该固体产物的熔点为 98℃，液相色谱分析测定其纯度为 99%。核磁共振 (NMR) 光谱表明该固体产物具有与 3-(4-甲氧基-3-甲基苯基)-3-(2-氟苯基)-3H-萘并[2,1-b]吡喃一致的结构。

#### 实施例 10

##### 部分 A

按下述方法将实施例 9 所制的萘并吡喃掺到乙基纤维素树脂内。25mg 光致变色化合物加到 2.0g 10% (重量) 乙基纤维素的甲苯溶液内。通过在蒸汽浴上加热及搅拌使萘并吡喃溶解。约 2.0g 所形成的溶液沉积在 75×25mm 玻璃片的边上。使用轧扁条 (draw down bar)，在玻璃片上均匀平铺 8mm 光致变色树脂溶液层并使之干燥。

##### 部分 B

对所选择的萘并吡喃进行进一步的测试，所述萘并吡喃按下述方法通过热转移渗入到二甘醇双(碳酸烯丙酯)均聚物的测试用方形板内。将各种萘并吡喃溶在甲苯溶剂内形成 4% (重量) 化合物溶液。取一张 4 号 Whatman 滤纸使之用上述萘并吡喃溶液饱和并风干。将风干后的滤纸置于上述聚合物测试用方形板的一面，所述方形板为

1/8 英寸(0.3cm)×2 英寸(5.1cm)×2 英寸(5.1cm)。将一张未经处理的滤纸置于上述聚合物测试用方形板的另一面并将所形成的夹层板置于两块金属铝平板之间。然后将整个组合件置于 155℃ 烘箱中, 烘烤时间应足以使上述萘并吡喃化合物热转移到上述聚合物测试方形板内。调整上述组合件在烘箱中的停留时间以渗入可参照量的上述萘并吡喃化合物以便在 347nm 产生可参照的 UV 吸光度。将渗透测试方形板从烘箱中移出, 然后用丙酮洗涤。

### 部分 C

在光具座上测试上述两组聚合物测试样品的光致变色响应速率。上述样品用配有硫酸铜浴和中等强度(density)滤光片的 150 瓦氙灯以约一个太阳的强度照射。滤过的钨灯所提供的准备通过 UV 光源所照射的样品区域的第二束光被用于监测光谱的可见区内的所有不同波长范围的光在样品中的透射变化。穿过样品后的监测光束的强度利用配有硅检测器头和匹配滤光片的 IL-1500 辐射计测量。

表示光致变色化合物响应紫外线敏感性的  $\Delta OD/\text{分钟}$  在硅检测器上利用明视滤光片(photopic filter)测量。滤光检测器的响应近似亮度曲线。 $\Delta OD/\text{分钟}$  在紫外线照射的第一个 5 秒期间测量, 然后以每分钟为基础表示。饱和(saturation)光密度(OD)在与  $\Delta CD/\text{分钟}$  测定的相同条件下测得, 只是对于表 1 中的样品紫外线照射连续 20 分钟而对于表 2 中样品紫外线照射连续 15 分钟。表 1 和 2 中所报道的最大入值表示表 1 的聚(二甘醇双(碳酸烯丙酯)和表 2 中乙基纤维素树脂中的光致变色化合物的激活(呈色)体在可见光谱区的最大吸收波长。消色速率表示移去激活光源之后, 测试聚合物中的萘并吡喃激活体的吸光度在室温(72F, 22.2℃)达到最大吸光度的 1/2

所需的时间间隔，以秒表示。结果见表 1 和 2 内所列。

表 1

聚〔二甘醇双(碳酸烯丙酯)〕样品

化合物实施例	最大 $\lambda$	$\Delta OD/\text{分钟}$ 敏感性	$\Delta OD @$ 饱和	消色速率 $T_{1/2}$ (秒)
1	478 nm	0.62	0.20	33
2	475 nm	0.86	0.90	179
3	482 nm	1.02	1.76	>600
4	490 nm	0.31	0.66	368
5	488 nm	0.91	1.73	624
6	485 nm	0.53	0.61	363
7	479 nm	0.91	0.90	151
8	463 nm	0.83	1.00	261
比较实施例				
1	432 nm	0.87	0.36	45
2	468 nm	0.66	0.25	35
3	467 nm	0.96	0.97	191
a.*	476 nm	0.45	1.36	>30 分钟

\* a. 购得的 2, 2-二苯基-2H-萘并[1, 2-b]吡喃

表 2  
乙基纤维素样品

化合物实施例	最大 $\lambda$	$\Delta OD$ /分钟 敏感性	$\Delta OD$ @ 饱和	消色速率 $T_{1/2}$ (秒)
9	459 nm	0.66	0.31	41
比较实施例				
1	432 nm	0.87	0.31	32

表 1 和 2 中所列数据表明除化合物实施例 8 和 9 之外的所有化合物实施例对比实施例 1, 2 和 3 具有更接近 480nm 的  $\lambda$  最大值。化合物实施例 8 和 9 具有比吡喃环 3 位上具有两个苯基的对比实施例 1 化合物更高的  $\lambda$  最大值。对比实施例“a”具有 476 nm 最大值, 但在眼镜镜片应用中使用, 其消色速率则缓慢得难以接受。

尽管本发明已利用特定实施例具体内容进行了描述, 但不能认为这些具体内容为本发明的范围, 只有附加的权利要求所包含的内容才为本发明的范围。