

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 467 974**

51 Int. Cl.:

G02C 7/10 (2006.01)

C07D 309/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2009 E 09789193 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.05.2014 EP 2344469**

54 Título: **2H-Cromenos fotocromicos condensados en C5-C6**

30 Prioridad:

27.08.2008 US 92191 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

13.06.2014

73 Titular/es:

**CORNING INCORPORATED (100.0%)
1 Riverfront Plaza
Corning, NY 14831, US**

72 Inventor/es:

**DAS, SURESH;
DUFOR, BRUNO;
NAIR, MANGALAM S y
RADHAKRISHNAN, KOKKUVAYIL V**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 467 974 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

2H-Cromenos fotocromicos condensados en C₅-C₆

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

5 La presente solicitud reivindica el beneficio de prioridad en virtud de 35 USC § 119 (e) de la solicitud provisional de EE.UU. N° de serie 61/092.191, presentada el 27 de agosto de 2008.

Antecedentes

10 Los naftopiranos condensados en C₅-C₆ son compuestos fotocromicos capaces de cambiar de color bajo la influencia de una luz poli- o monocromática tal como, por ejemplo, la luz UV. Luego, los compuestos recuperan su color inicial cuando cesa la irradiación o bajo la influencia de la temperatura y/o una luz poli- o monocromática diferente de la luz inicial. Los naftopiranos condensados en C₅-C₆ son de aplicación en diversos campos tales como, por ejemplo, en la fabricación de lentes oftálmicas, lentes de contacto, gafas de protección solar, filtros, ópticas de cámaras u otros dispositivos ópticos y dispositivos de observación, cristales y objetos decorativos. En algunos casos, los 2H-cromenos condensados en C₅-C₆ poseen un color gris neutro o marrón tras la irradiación UV, que es particularmente interesante cuando se usan en las lentes fotocromicas, ya que se hace innecesario el uso de una mezcla de colorantes de diferentes colores para obtenerse la tonalidad necesaria. De hecho, los colorantes de diferentes colores pueden tener diferente resistencia al envejecimiento por UV, diferentes cinéticas de decoloración o diferente dependencia térmica, lo que conduce a un cambio en la tonalidad de la lente durante su uso. Por ejemplo, en el caso de las lentes oftálmicas, es muy deseable que el artículo fotocromico presente un blanqueo rápido en ausencia de la luz UV, tanto para permitir la visión cómoda como por razones de seguridad (por ejemplo, durante la conducción).

15 La síntesis de naftopiranos condensados en C₅-C₆ se ha descrito previamente. Un enfoque implica la reacción de una 1-fenil-3,4-dihidro-1H-naftalen-2-ona sustituida con R con acetato de cianoetilo, seguida de la ciclación intramolecular de Friedel-Craft, produciendo un naftol sustituido con ciano. Dependiendo del sustituyente R, el rendimiento de esta reacción puede ser muy bajo, lo que, en última instancia, aumenta el tiempo de purificación y los costes de fabricación del naftopirano. Por otra parte, el procedimiento implica altas temperaturas. Por ejemplo, la ciclación de Friedel Craft se lleva a cabo a 200 °C, y la eliminación del grupo ciano implica temperaturas elevadas (220 °C), lo que resulta problemático para muchas propiedades del colorante. Por lo tanto, sería deseable disponer de un procedimiento sintético para la preparación de 2H-cromenos condensados en C₅-C₆ que requiera condiciones de reacción menos rigurosas y proporcione mayores rendimientos.

Sumario

20 En el presente documento, se describen naftopiranos condensados en C₅-C₆ que poseen al menos un grupo aceptor de electrones. Los compuestos poseen propiedades deseables tales como un aumento de la cinética de decoloración. También se describen en el presente documento nuevos procedimientos para sintetizar 2H-cromenos condensados en C₅-C₆. Los procedimientos implican condiciones de reacción menos rigurosas, al igual que proporcionan un aumento de los rendimientos de reacción. Los procedimientos permiten la síntesis de una amplia variedad de naftopiranos sustituidos que pueden ser sensibles a la temperatura, lo que no era posible con las rutas de síntesis anteriores. Las ventajas de la invención en parte se expondrán en la siguiente descripción y en parte se harán evidentes a partir de la descripción o de las reivindicaciones. Se ha de entender que tanto la descripción general anterior como la siguiente descripción detallada son solamente ilustrativas y explicativas, y no son restrictivas.

Breve descripción de las figuras

25 Las figuras adjuntas, que se incorporan en y constituyen una parte de la presente memoria descriptiva, ilustran varios aspectos descritos a continuación.

30 La FIG. 1 muestra un esquema de reacción general para la síntesis de 2H-cromenos condensados en C₅-C₆ usando los procedimientos descritos en el presente documento.

35 La FIG. 2 muestra un esquema de reacción a modo de ejemplo para la síntesis de 2H-cromenos condensados en C₅-C₆ usando los procedimientos descritos en el presente documento.

40 La FIG. 3 muestra un gráfico para la determinación de $t_{1/2}$ (es decir, el tiempo medio de decoloración) de varios compuestos descritos en el presente documento.

Descripción detallada

45 Antes de desvelar y describir los presentes compuestos, composiciones, artículos, dispositivos y/o procedimientos, se ha de entender que los ejemplos descritos a continuación no se limitan a compuestos, procedimientos sintéticos ni usos específicos, y como tales, es obvio que pueden variar. También se ha de entender que la terminología usada en el presente documento solo tiene el fin de describir ejemplos concretos y no pretende ser limitante.

En la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones que figuran a continuación de la misma, se hará referencia a una serie de términos y expresiones que se definirán con los siguientes significados:

- 5 Se ha de señalar que, como se usan en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas en singular "un", "uno", "una", "ella" y "el" incluyen los referentes en plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Así pues, por ejemplo, la referencia a "un disolvente" incluye mezclas de dos o más de dichos disolventes, y similares, a menos que se especifique lo contrario.
- "Opcional" u "opcionalmente" significa que el suceso o la circunstancia descritos a continuación pueden o no ocurrir, y que la descripción incluye casos en los que el suceso o la circunstancia tiene lugar y casos en los que no.
- El término "halógeno" se define en el presente documento como flúor, cloro o bromo.
- 10 La expresión "grupo alquilo", como se usa en el presente documento, es un grupo hidrocarburo saturado ramificado o no ramificado de 1 a 12 átomos de carbono tal como, por ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, isobutilo, *t*-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo y decilo.
- El término "alcoxi" se define en el presente documento como -OR, donde R es un grupo alquilo como se define en el presente documento.
- 15 El término "ariloxi" se define en el presente documento como -OR', donde R' es un grupo arilo tal como se define en el presente documento.
- La expresión "grupo cicloalquilo", como se usa en el presente documento, es un anillo no aromático a base de carbono compuesto al menos por tres átomos de carbono. Los ejemplos de grupos cicloalquilo incluyen, pero sin limitación, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, etc. La expresión "grupo heterocicloalquilo" es un grupo cicloalquilo como se define anteriormente donde al menos uno de los átomos de carbono del anillo está sustituido con un heteroátomo tal como, pero sin limitación, nitrógeno, oxígeno, azufre o fósforo.
- 20 La expresión "grupo haloalquilo" se define en el presente documento como un grupo alquilo como se ha definido anteriormente, donde al menos un átomo de hidrógeno está sustituido con un halógeno. Por ejemplo, un grupo alquilo puede tener al menos un átomo de hidrógeno sustituido con flúor. Como alternativa, todos los átomos de hidrógeno del grupo alquilo pueden estar sustituidos con flúor.
- 25 La expresión "grupo halocicloalquilo" se define en el presente documento como un grupo alquilo como se ha definido anteriormente, donde al menos un átomo de hidrógeno está sustituido con un halógeno.
- El término "haloalcoxi" se define en el presente documento como -OR, donde R es un grupo alquilo como se define en el presente documento con al menos un átomo de hidrógeno sustituido con un halógeno.
- 30 La expresión "grupo arilo o un anillo aromático", como se usa en el presente documento, es cualquier grupo aromático a base de carbono que incluye, pero sin limitación, benceno, naftaleno, etc. La expresión "arilo o aromático" también incluye "grupo heteroarilo", que se define como un grupo arilo o aromático que tiene al menos un heteroátomo incorporado dentro del anillo del grupo arilo o aromático. Los ejemplos de heteroátomos incluyen, pero sin limitación, nitrógeno, oxígeno, azufre y fósforo. El grupo arilo puede estar sustituido o no sustituido. El grupo arilo puede estar sustituido con uno o más grupos incluyendo, pero sin limitación, alquilo, arilo, halógeno, nitro, amino, éster, cetona, aldehído, hidroxilo, ácido carboxílico o alcoxi.
- 35 La expresión "grupo aralquilo" se define en el presente documento como un grupo arilo sustituido con un grupo alquilo.
- La expresión "grupo heteroaralquilo" se define en el presente documento como un grupo heteroarilo sustituido con un grupo alquilo. Como alternativa, un grupo heteroaralquilo también incluye un grupo heteroaralquilo unido a un grupo arilo.
- 40 La expresión "grupo fenoxi" se define en el presente documento como un grupo fenilo que tiene al menos un grupo alcoxi o ariloxi definido en el presente documento. El anillo de fenilo puede estar sin sustituir o sustituido con uno o más grupos adicionales tales como, por ejemplo, un grupo alquilo.
- 45 La expresión "grupo naftoxi" se define en el presente documento como un grupo naftenilo que tiene al menos un grupo alcoxi o ariloxi definido en el presente documento. El anillo de naftenilo puede estar sin sustituir o sustituido con uno o más grupos adicionales tales como, por ejemplo, un grupo alquilo.
- La expresión "grupo amino" se define en el presente documento como -NRR', donde R y R' son, de manera independiente, un grupo alquilo, grupo arilo, grupo cicloalquilo, un grupo haloalquilo, un grupo halocicloalquilo, un grupo aralquilo, un heteroaralquilo grupo, un grupo fenoxi o un grupo naftoxi. Esta lista no pretende ser limitante, pues R y R' pueden ser otros grupos orgánicos. Como alternativa, R y R' pueden formar un anillo. Por ejemplo, -NRR' puede ser parte de un anillo de 5, 6 o 7 miembros.
- 50

El término "halógeno" usado en el presente documento incluye flúor, cloro o bromo.

El término "éster" usado en el presente documento tiene la fórmula $-\text{COOR}'$, en la que R' es un grupo alquilo o grupo arilo como se define en el presente documento.

5 El término "ceto" usado en el presente documento tiene la fórmula $-\text{C(O)R}'$, en la que R' es un grupo alquilo o grupo arilo como se define en el presente documento.

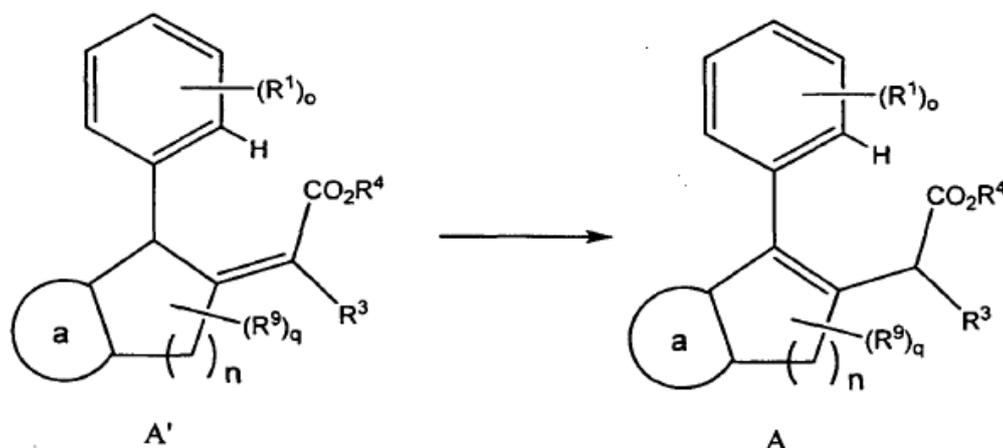
El término "amida" usado en el presente documento tiene la fórmula $\text{C(O)NR}'\text{R}''$, en la que R' y R'' son, de manera independiente, hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo arilo como se define en el presente documento.

El término "sulfona" usado en el presente documento tiene la fórmula $-\text{S(=O)(=O)-R}'$, en la que R es un grupo alquilo o grupo arilo como se define en el presente documento.

10 Las variables tales como R^1 - R^9 , a , n , o , p , q y r usadas a lo largo de la solicitud son las mismas variables que se han definido previamente, a menos que se especifique lo contrario.

A continuación, se describirá la presente invención con referencia específica a diversos ejemplos. Los siguientes ejemplos no pretenden ser limitantes de la invención, sino que más bien se proporcionan como realizaciones ilustrativas. En el presente documento, se describen procedimientos para sintetizar 2H-cromenos condensados en C_5 - C_6 . En la Figura 1, se muestra un esquema de reacción general para la síntesis de los 2H-cromenos, proporcionándose una secuencia de reacción específica en la Figura 2.

En cuanto a la Figura 1, la primera etapa implica hacer reaccionar la cetona I con un iluro que tiene la estructura II, produciéndose el compuesto de éster A. La reacción se conoce en general como una reacción de Wittig. En una reacción de Wittig, el iluro II reacciona con el grupo carbonilo de I, produciéndose A' mostrado a continuación, que posteriormente se isomeriza en la estructura más estable A.



Los procedimientos para la preparación de la cetona I son conocidos en la técnica. Para preparar la cetona I, se pueden usar, por ejemplo, los procedimientos desvelados en la patente de EE.UU. N° 6.506.538 y en B. L. Jensen, S. V. Slobodzian, *Tetrahedron Letters*, 2000, 41, 6029. En un aspecto, n es uno o dos. En caso de que n sea uno, el anillo es un anillo de cinco miembros, y cuando n es dos, el anillo es un anillo de seis miembros. En otro aspecto, R^1 puede ser, de manera independiente, hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi lineal o ramificado, un grupo haloalquilo, un grupo halocicloalquilo, un grupo haloalcoxi, un grupo arilo o heteroarilo, un grupo aralquilo o heteroaralquilo, un grupo fenoxi o naftoxi sustituido o no sustituido, un grupo amina, un grupo amida, un grupo $-\text{OC(O)R}^5$ o $-\text{COOR}^5$, en el que R^5 pueden ser un grupo alquilo lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo, un grupo arilo o un grupo aceptor de electrones. El número de grupos R^1 puede ser de 1 a 4. En ciertos aspectos, cuando hay dos grupos R^1 adyacentes, juntos pueden formar al menos un grupo cíclico aromático o no aromático que incluya un solo anillo o dos anillos condensados. Por ejemplo, se puede condensar un grupo cicloalquilo tal como ciclohexilo o un grupo arilo tal como fenilo al anillo de arilo de la cetona I. En un aspecto adicional, cada R^9 de A es, de manera independiente, hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo arilo o alcoxi, y q es de 1 a 3. En ciertos aspectos, cuando hay dos grupos R^9 adyacentes, juntos pueden formar al menos un grupo cíclico aromático o no aromático, opcionalmente sustituido con al menos un sustituyente.

En referencia a la cetona I, a es un anillo aromático condensado sustituido o no sustituido. El anillo aromático puede ser un anillo (por ejemplo, fenilo) o múltiples anillos condensados (por ejemplo, naftaleno, antraceno, etc.). El anillo aromático puede estar sin sustituir o sustituido con uno o más grupos R^1 descritos anteriormente. También se contempla que el grupo aromático puede ser un grupo heteroarilo como se define en el presente documento.

En un aspecto, con respecto a la cetona I, a es un anillo de fenilo sustituido o no sustituido; R¹ es un grupo haloalquilo; n es 2; y o es 1. En otro aspecto, a es un anillo de fenilo sustituido o no sustituido; R¹ es un grupo trifluorometilo; n es 2; y o es 1.

5 El iluro que tiene la fórmula II de la Figura 1 no tiene una estructura limitada. En un aspecto, R² y R⁴ pueden ser, de manera independiente, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo o grupo arilo. En otro aspecto, R³ puede ser hidrógeno, un grupo alquilo, grupo cicloalquilo o grupo arilo. En otro aspecto, R² es un grupo fenilo; R³ es hidrógeno; y R⁴ es un grupo alquilo (por ejemplo, metilo, etilo, o similares). La síntesis de iluros que tienen la fórmula II para su uso en reacciones de Wittig se conoce en la técnica (véase "Phosphorous Ylides: Chemistry and application in Synthesis" por Oleg I. Kolodiazhnyi, Wiley-VCH, Nueva York, 1999; y "Methods for the preparation of C-substituted phosphorus ylides and their application in synthesis" Oleg I Kolodiazhnyi, *Russ. Chem. Rev.*, 1997, 66, 225-254).

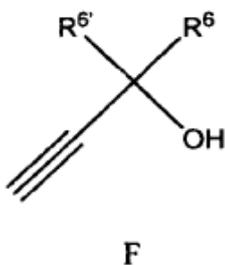
Las condiciones para llevar a cabo la reacción de Wittig son relativamente suaves. Por ejemplo, se pueden añadir la cetona I y el iluro II a un disolvente orgánico apropiado y calentar durante un tiempo suficiente para completar la reacción. En los ejemplos, se proporcionan procedimientos experimentales detallados para llevar a cabo la reacción de Wittig.

15 En referencia a la Figura 1, la siguiente etapa implica la hidrólisis del compuesto A para producir el compuesto B. Se entiende que cualquier compuesto que tenga la fórmula A se puede usar como material de partida para la etapa de hidrólisis. La etapa de hidrólisis se realiza generalmente en condiciones suaves. En un aspecto, la etapa de hidrólisis se realiza a una temperatura inferior a 100 °C y durante menos de dos horas. En otro aspecto, la etapa de hidrólisis se realiza a aproximadamente 80 °C durante aproximadamente una hora. Las condiciones de reacción de las dos primeras etapas de la presente invención son considerablemente más suaves que las técnicas de la técnica anterior. Por ejemplo, las técnicas desveladas en la patente de EE.UU. N° 6.506.538 implican la reacción de una 1-fenil-3,4-dihidro-1H-naftaleno-2-ona sustituida con R con acetato de cianoetilo, seguida de la ciclación intramolecular de Friedel-Craft, produciendo un naftol sustituido con ciano. La reacción de Friedel-Crafts se lleva a cabo a 200 °C, y la hidrólisis del éster y la eliminación del grupo ciano implican temperaturas incluso superiores (220 °C), lo que es problemático para los sustituyentes sensibles a la temperatura. Todo el procedimiento dura más de 24 horas a altas temperaturas. Por otra parte, dependiendo del sustituyente R, el rendimiento de la reacción puede ser muy bajo, lo que aumenta el tiempo de purificación y el coste de fabricación del material. Por el contrario, las dos primeras etapas descritas en el presente documento son sustancialmente más suaves, con tiempos y temperaturas de reacción inferiores y mayores rendimientos para el compuesto B (por ejemplo, del 85-92 %).

30 La siguiente etapa consiste en realizar una ciclación de Friedel-Crafts de un compuesto que tiene la fórmula B para producir compuestos que tienen la fórmula C. Las condiciones para la realización de la ciclación de Friedel-Crafts son conocidas en la técnica. La ciclación se puede llevar a cabo en una variedad de condiciones. En general, la ciclación se lleva a cabo en presencia de un ácido de Lewis tal como, por ejemplo, AlCl₃, TiCl₄ o BF₃-Et₂O. Dependiendo de los sustituyentes presentes en la fórmula B, se pueden usar diferentes ácidos de Lewis que varían de muy ácidos a muy suaves. En un aspecto, la etapa de ciclación se realiza en presencia de un anhídrido y la sal de sodio del anhídrido. Por ejemplo, la ciclación se lleva a cabo en presencia de Ac₂O/NaOAc, donde R⁸ de la fórmula C es metilo, que se obtiene del grupo acetilo procedente de los reactantes. R⁸ puede ser otros grupos alquilo como se define en el presente documento.

40 En un aspecto, una vez realizada la etapa de ciclación para producir compuestos que tienen la fórmula C, el compuesto se somete a una segunda etapa de hidrólisis para producir un compuesto que tenga la estructura D (Figura 1), donde el grupo acetilo se convierte en el grupo hidroxilo. Al igual que la primera etapa de hidrólisis descrita anteriormente, la segunda etapa de hidrólisis solo requiere condiciones suaves. En un aspecto, la segunda etapa de hidrólisis se realiza a una temperatura inferior a 100 °C y durante menos de dos horas. En otro aspecto, la etapa de hidrólisis se realiza a aproximadamente 80 °C durante aproximadamente una hora. Como se ha descrito anteriormente, las técnicas sintéticas anteriores hidrolizan y eliminan el grupo ciano en una reacción de un solo recipiente en condiciones rigurosas (por ejemplo, hidróxido de potasio en n-butanol a alta temperatura de 200-220 °C durante 6 horas). Por otra parte, el tratamiento de la reacción es tedioso y genera bajos rendimientos. Los procedimientos descritos en el presente documento para la producción de compuestos que tienen la fórmula D implican condiciones mucho más suaves (por ejemplo, el uso de solución metanólica de hidróxido de sodio a 80 °C durante una hora). El producto de hidrólisis D también se puede obtener a rendimientos muy elevados (por ejemplo, en el intervalo del 75 % al rendimiento cuantitativo).

55 Los procedimientos descritos en el presente documento proporcionan una manera conveniente de producir compuestos útiles en la producción de naftopiranos condensados en C₅-C₆. Como se ha descrito anteriormente, esta clase de compuestos tiene una amplia variedad de aplicaciones, y los procedimientos descritos en el presente documento dan acceso a una serie de diferentes compuestos que no se podían producir o solo se podían producir a rendimientos relativamente bajos usando las técnicas sintéticas existentes. Con un fácil acceso a compuestos que tienen la estructura D, es posible usar técnicas conocidas en la materia para producir una serie de compuestos fotocromáticos sustituidos que tienen la fórmula E (Figura 1). Por ejemplo, se puede hacer reaccionar un compuesto que tiene la fórmula D con el alcohol propargílico F, produciendo compuestos que tienen la estructura E,

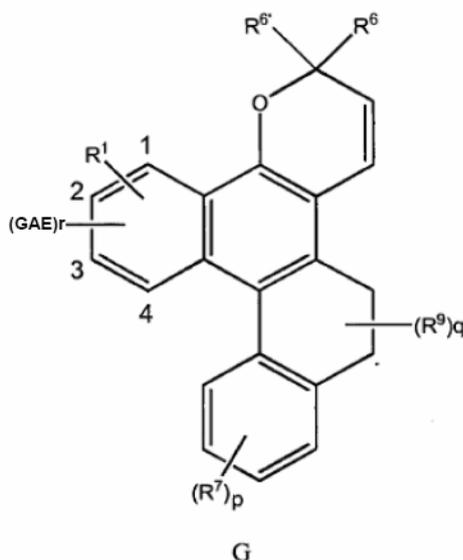


5 donde R^6 y R^6 son, de manera independiente, un grupo alquilo lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi lineal o ramificado, un grupo haloalquilo, un grupo halocicloalquilo, un grupo haloalcoxi, un grupo arilo o heteroarilo, un grupo aralquilo o heteroaralquilo, o un grupo fenoxi o naftoxi sustituido o no sustituido. Los procedimientos experimentales para esta reacción se proporcionan en los ejemplos y en la patente de EE.UU. N° 6.506.538.

10 Los procedimientos descritos en el presente documento permiten la síntesis de compuestos que tienen la fórmula E con grupos sensibles (por ejemplo, grupos aceptores de electrones) que no se podían producir mediante otras técnicas. Por ejemplo, las técnicas de la materia anterior que emplean altas temperaturas y condiciones alcalinas hidrolizarían grupos fluoroalquilo y ciano en el grupo R^1 de la fórmula E. Además, usando los procedimientos descritos en el presente documento, son posibles altos rendimientos de reacción en todas las etapas de la síntesis. Por ejemplo, la Tabla 1 de los ejemplos proporciona los rendimientos de reacción para cuatro series de reacción diferentes.

15 También se describen en el presente documento compuestos únicos producidos mediante los procedimientos descritos anteriormente. Por ejemplo, los compuestos que tienen la fórmula A-D son compuestos nuevos y útiles producidos como resultado de los procedimientos descritos en el presente documento. En un aspecto, cuando el compuesto tiene la fórmula A, a es un anillo de fenilo sustituido o no sustituido; R^1 es un grupo haloalquilo tal como, por ejemplo, un grupo trifluorometilo; n es 2; o es 1; R^3 es hidrógeno; y R^4 es un grupo alquilo. En otro aspecto, cuando el compuesto tiene la fórmula B, a es un anillo de fenilo sustituido o no sustituido; R^1 es un grupo haloalquilo tal como, por ejemplo, un grupo trifluorometilo; n es 2; o es 1; y R^3 es hidrógeno. En un aspecto adicional, cuando el compuesto tiene la fórmula C, a es un anillo de fenilo sustituido o no sustituido; R^1 es un grupo haloalquilo tal como, por ejemplo, un grupo trifluorometilo; n es 2; o es 1; y R^3 es hidrógeno. En otro aspecto, cuando el compuesto tiene la fórmula D, a es un anillo de fenilo sustituido o no sustituido; R^1 es un grupo haloalquilo tal como, por ejemplo, un grupo trifluorometilo; n es 2; o es 1; y R^3 es hidrógeno.

25 En un aspecto, los procedimientos descritos en el presente documento pueden producir compuestos de acuerdo con la presente invención que tienen la fórmula G:



en la que:

30 R^1 es o comprende hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi lineal o ramificado, un grupo arilo o heteroarilo, o un grupo aralquilo o heteroaralquilo;

GAE es o comprende un grupo aceptor de electrones en C2 o C3;
 p es de uno a cuatro;
 q es uno o dos;

r es de uno a tres;

5 cada R^6 , R^6 y R^7 son o comprenden, de manera independiente, un grupo alquilo lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi lineal o ramificado, un grupo haloalquilo, un grupo halocicloalquilo, un grupo haloalcoxi, un grupo arilo o heteroarilo, un grupo aralquilo o heteroaralquilo, o un grupo fenoxi o naftoxi sustituido o no sustituido; y

10 cada R^9 es o comprende, de manera independiente, hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo arilo o alcoxi, en el que cuando hay dos grupos R^9 adyacentes, pueden formar al menos un grupo cíclico aromático o no aromático, opcionalmente sustituido con al menos un grupo alquilo lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi lineal o ramificado, un grupo arilo o heteroarilo, o un grupo aralquilo o heteroaralquilo.

15 Los compuestos que tienen la fórmula G tienen al menos un grupo aceptor de electrones (GAE). La expresión "grupo aceptor de electrones", como se usa en el presente documento, es cualquier grupo que elimina o retira densidad de electrones del anillo aromático, haciendo de este modo que el anillo aromático sea deficiente en electrones en comparación con el mismo anillo aromático que no posee el grupo aceptor de electrones. Los ejemplos de grupos aceptores de electrones incluyen, pero sin limitación, un halógeno, un grupo nitro, un grupo ciano, un grupo éster, un grupo aldehído, un grupo ceto, un grupo sulfona, un grupo amida, un grupo haloalquilo o un grupo halocicloalquilo.

20 El grupo aceptor de electrones está en C2 o C3 en la fórmula G. En un aspecto, el grupo aceptor de electrones es un grupo haloalquilo tal como, por ejemplo, un grupo trifluorometilo en C2 o C3. En otros aspectos, el grupo aceptor de electrones es un grupo ceto que tiene la fórmula $-C(O)R^5$ en C2 o C3, en la que R^5 es un grupo alquilo lineal o ramificado o un grupo arilo.

25 Los otros grupos de la fórmula G pueden variar dependiendo de la aplicación del compuesto. En un aspecto, R^1 es hidrógeno o un grupo alcoxi. En otro aspecto, R^1 es hidrógeno o un grupo alcoxi, p es uno, y R^7 es un grupo alcoxi. En un aspecto adicional, R^1 es hidrógeno o un grupo alcoxi, p es uno, R^7 es un grupo alcoxi, q es uno, y R^9 es hidrógeno.

30 En un aspecto, el grupo aceptor de electrones es un grupo trifluorometilo en C2 o C3, R^1 es hidrógeno, p es uno, R^7 es un grupo alcoxi, q es uno, R^9 es hidrógeno, y cada R^6 es, de manera independiente, un grupo arilo o heteroarilo. En otro aspecto, el grupo aceptor de electrones es $-C(O)R^5$ en C2 o C3, en la que R^5 es un grupo alquilo lineal o ramificado o un grupo arilo, R^1 es hidrógeno o un grupo alcoxi, p es uno, R^7 es un grupo alcoxi, q es uno, R^9 es hidrógeno, y cada R^6 es, de manera independiente, un grupo arilo o heteroarilo. Otros ejemplos adicionales de compuestos que tienen la fórmula G, así como las condiciones de reacción específicas se proporcionan en los ejemplos que figuran a continuación.

35 Los compuestos que tienen la fórmula G tienen propiedades fotocromáticas deseables. Por ejemplo, los compuestos presentan una cinética de decoloración rápida. En un aspecto, los compuestos tienen mayores cinéticas de decoloración en comparación con compuestos similares sin el grupo aceptor de electrones. Por ejemplo, los compuestos dispersos en una matriz acrílica que tiene la composición descrita en los ejemplos tienen cinéticas de decoloración, medida por el tiempo medio de decoloración ($t_{1/2}$), de 10 segundos a 35 segundos. Esto es significativamente inferior al valor de $t_{1/2}$ sin grupo aceptor de electrones, que puede ser de aproximadamente 70 segundos a 80 segundos en la misma matriz. Las técnicas para medir la cinética de decoloración se proporcionan en los ejemplos. Además, la presencia del grupo aceptor de electrones tiene poca influencia en el color del compuesto en el estado activado.

45 Los compuestos que tienen la fórmula G se pueden incorporar en una variedad de matrices poliméricas que, en última instancia, se pueden usar para producir una variedad de diferentes artículos. En general, la matriz polimérica con el compuesto que tiene la fórmula G incorporado en la misma o que está recubierta por la misma es incolora o ligeramente coloreada en el estado inicial y desarrolla rápidamente una coloración intensa cuando se expone a la luz UV (365 nm) o bajo una fuente de luz de tipo solar. Por último, la matriz polimérica recupera su coloración inicial una vez que la irradiación cesa. El compuesto que tiene la fórmula G se puede usar solo o en combinación con otros materiales fotocromáticos. También se contempla la posibilidad de usar dos o más compuestos que tienen la fórmula G para hacer el artículo.

50 Los ejemplos de polímeros útiles en el presente documento incluyen, pero sin limitación, alquilo, cicloalquilo, (poli u oligo)etilenglicol, mono-, di-, tri- o tetraacrilato o mono-, di-, tri- o tetrametacrilato de arilo o arilalquilo que está opcionalmente halogenado o que incluye al menos un grupo éter y/o éster y/o carbonato y/o carbamato y/o tiocarbamato y/o urea y/o amida, poliestireno, poliéter, poliéster, policarbonato (por ejemplo, policarbonato de bisfenol A, policarbonato de dialildietilenglicol), policarbamato, poliepoxi, poliurea, poliuretano, politiuretano, polisiloxano, poliacrilonitrilo, poliamida, poliéster alifático o aromático, polímeros vinílicos, acetato de celulosa, triacetato de celulosa, acetato propionato de celulosa o polivinilbutiral. En el presente documento, se pueden usar los homopolímeros y copolímeros derivados de los materiales descritos anteriormente.

Los compuestos que tienen la fórmula G se pueden incorporar en o aplicar a cualquier artículo en el que se desee

evitar la exposición o la entrada de la luz solar. En un aspecto, el artículo puede ser una lente oftálmica, lentes fotocromáticas solares, acristalamiento (ventanas para edificios, para máquinas de locomoción, vehículos de automoción, y similares), dispositivos ópticos, artículos de decoración y artículos de protección solar.

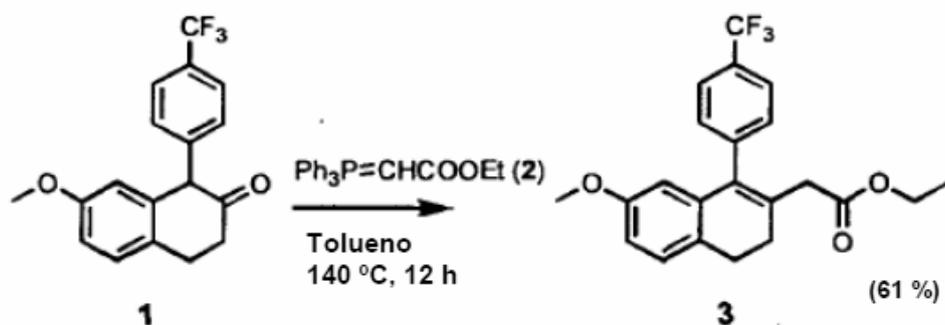
Ejemplos

- 5 A continuación, se tratarán los procedimientos descritos en el presente documento con referencia específica a diversos ejemplos. Los siguientes ejemplos no pretenden ser limitantes de la invención, sino, más bien, proporcionar realizaciones ilustrativas. Se han hecho esfuerzos por garantizar la exactitud numérica (por ejemplo, cantidades, temperaturas, etc.). Sin embargo, se pueden haber producido algunos errores y desviaciones. A menos que se indique lo contrario, las partes son partes en peso, la temperatura está en °C o es la temperatura ambiente, y la presión es la presión atmosférica o cercana a la presión atmosférica.

I. Preparación de naftopiranos condensados en C₅-C₆ usando los procedimientos descritos en el presente documento

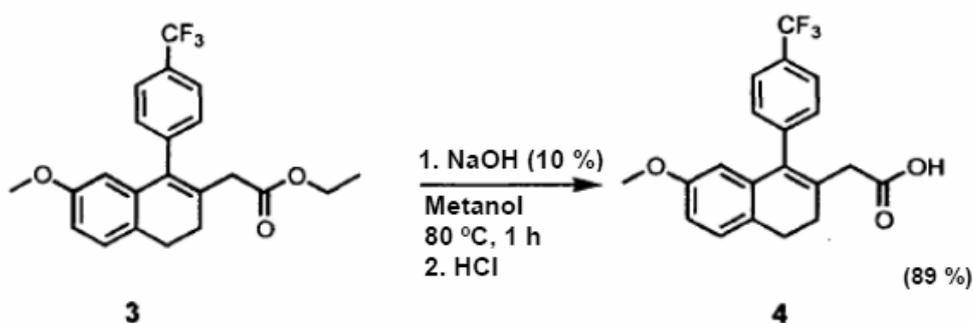
Toda la numeración a la que se hace referencia a continuación se muestra en la Figura 2. La Tabla 1 proporciona los rendimientos de reacción de las etapas 1-5 descritas a continuación para cuatro series de compuestos diferentes.

15 Etapa 1: Reacción de Wittig



- En un matraz de dos bocas dotado de un condensador de reflujo y globo de argón, se dispusieron la cetona **1** (1,7 g, 5,3 mmol) y el iluro de Wittig **2** (3,7 g, 10,6 mmol) en tolueno seco (20 ml), y se calentó a reflujo a 130 °C (temperatura del baño de aceite) durante 12 horas. A continuación, se eliminó el tolueno al vacío y se purificó la mezcla por cromatografía en columna sobre una columna de gel de sílice usando una mezcla de hexano-acetato de etilo (97:3), dando un 61 % (1,26 g, 3,3 mmol) del aducto de éster de olefina isomerizado **3**. **EITF** (KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 1.107, 1.156, 1.328, 1.499, 1.604, 1.724, 2.833, 2.928. **RMN de ¹H** (300 MHz, CDCl₃): δ 1,23 (t, 3H, $J = 7,1$), 2,46 (t, 2H, $J_1 = 8,3$ Hz, $J_2 = 7,5$ Hz), 2,86 (t, 2H, $J_1 = 7,4$ Hz, $J_2 = 8,2$ Hz), 3,04 (s, 2H), 3,64 (s, 3H), 4,11 (c, 2H, $J = 14,3$ Hz), 6,09 (d, 1H, $J = 2,6$ Hz), 6,67 (dd, 1H, $J_1 = 8,2$ Hz, $J_2 = 2,6$ Hz), 7,09 (d, 1H, $J = 8,2$ Hz), 7,33 (d, 2H, $J = 7,9$ Hz), 7,66 (d, 2H, $J = 7,9$ Hz). **RMN de ¹³C** (75 MHz, CDCl₃): δ 14,14; 27,16; 28,67; 40,63; 55,17; 60,73; 110,98; 112,88; 125,41; 127,46; 127,88; 28,95; 129,25; 130,51; 131,76; 135,89; 136,72; 142,74; 158,16; 170,96. **EMBR** (Bombardeo con átomos rápidos): calculado para C₂₂H₂₁O₃F₃: 390,40; m/z encontrado: 390,86.

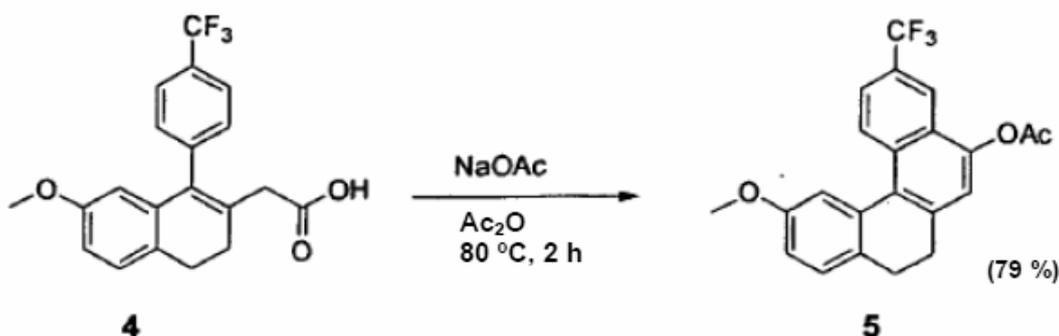
Etapa 2: Hidrólisis del aducto de Wittig



- 30 Se disolvió el aducto de Wittig **3** (1,4 g, 3,58 mmol) en metanol (15 ml), se mezcló con solución de NaOH (10 % acuosa, 3 ml), y se calentó a reflujo a 80 °C durante una hora. Se eliminó el metanol a presión reducida y luego se

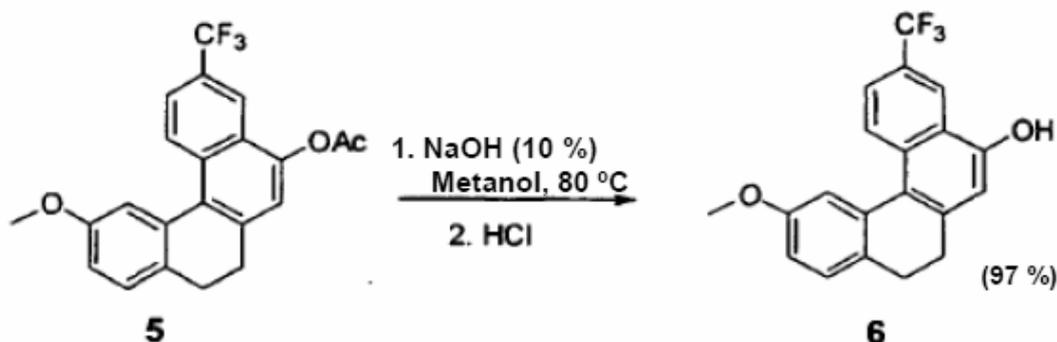
acidificó la mezcla con HCl concentrado (1 ml). Se extrajo el residuo precipitado con acetato de etilo, se lavó con agua, se secó sobre sulfato de sodio y se purificó en una columna de gel de sílice usando acetato de etilo/hexano (20:80), produciendo el ácido **4** con un rendimiento del 89 % (1,15 g, 3,18 mmol) en forma de un sólido cristalino blanco. **EITF** (KBr, $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 1.240, 1.327, 1.498, 1.687, 2.934. **RMN de ^1H** (300 MHz, CDCl_3): δ 2,48 (t, 2H, $J_1 = 8,1$, $J_2 = 7,5$ Hz), 2,87 (t, 2H, $J_1 = 7,5$, $J_2 = 7,7$ Hz), 3,09 (s, 2H), 3,63 (s, 3H), 6,09 (s, 1H), 6,68 (d, 1H, $J = 10,3$ Hz), 7,09 (d, 1H, $J = 8,2$ Hz), 7,33 (d, 2H, $J = 7,7$ Hz), 7,67 (d, 2H, $J = 8,01$ Hz). **RMN de ^{13}C** (75 MHz, CDCl_3): δ 27,10; 28,63; 40,24; 55,20; 111,19; 112,99; 125,52; 125,57; 127,44; 127,94; 129,39; 130,42; 130,72; 136,51; 142,49; 158,16; 177,34, **EMBR** (Bombardeo con átomos rápidos): calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{O}_3$: 362,34; encontrado: 363,76 (M+1).

10 Etapa 3: Ciclación de Friedel-Craft



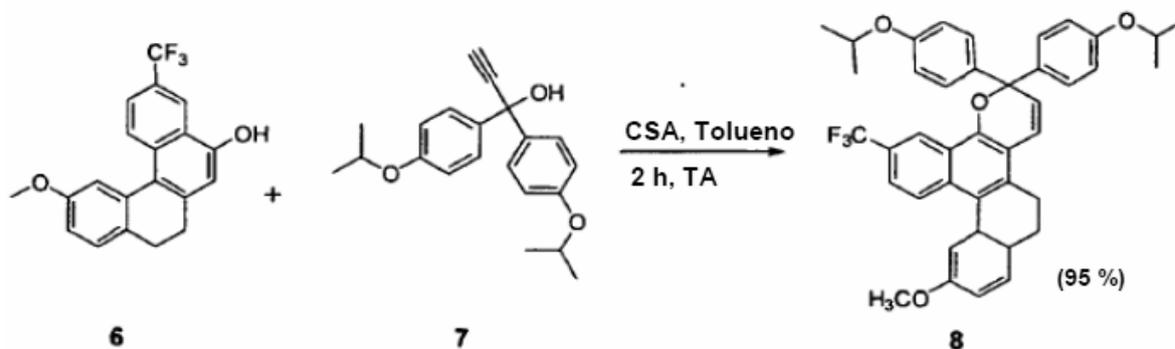
Se mezcló ácido **4** (1,1 g, 3,04 mmol) con anhídrido acético (5 ml) y acetato de sodio (498 mg, 6,07 mmol), y la mezcla se calentó a 80 °C durante 3 horas. A continuación, se diluyó la mezcla en bruto con agua, se extrajo con acetato de etilo y se neutralizó con bicarbonato de sodio sólido para eliminar todo el ácido acético. Se lavó la capa orgánica con agua, se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se concentró al vacío. Se purificó el residuo en una columna de gel de sílice usando acetato de etilo/hexano (5:95), produciéndose un 79 % del naftol acilado **5** (0,930 g, 2,40 mmol) en forma de un sólido pegajoso. **EITF** (pura, $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 1.114, 1.155, 1.205, 1.315, 1.375, 1.598, 2.951, 3.327. **RMN de ^1H** (300 MHz, CDCl_3): δ 2,5 (s, 3H), 2,76 (t, 2H, $J_1 = 6,6$ Hz, $J_2 = 5,7$ Hz), 2,89 (t, 2H, $J_1 = 5,6$ Hz, $J_2 = 6,6$ Hz), 3,84 (s, 2H), 6,85 (dd, 1H, $J_1 = 8,2$ Hz, $J_2 = 2,5$ Hz), 7,24-7,45 (m, 3H), 7,67 (d, 1H, $J = 9,02$ Hz), 8,20 (s, 1H), 8,68 (d, 1H, $J = 9,03$ Hz). **RMN de ^{13}C** (75 MHz, CDCl_3): δ 21,07; 28,09; 30,96; 55,44; 112,12; 115,12; 119,49; 120,04; 122,12; 125,81; 126,05; 127,04; 127,37; 128,54; 130,19; 131,48; 132,18; 133,89; 139,80; 145,88; 158,00; 169,37. **EMBR** (Bombardeo con átomos rápidos): calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{O}_3$: 386,36; encontrado: 386,78.

Etapa 4: Hidrólisis del naftol acilado



Se disolvió el naftol acilado **5** (930 mg, 2,40 mmol) en metanol (10 ml), y luego se mezcló con solución de NaOH (10 % acuosa, 3 ml) y se calentó a reflujo a 80 °C durante una hora. Se eliminó el metanol al vacío y luego se acidificó la mezcla con HCl concentrado (0,5 ml). Se extrajo el naftol precipitado **6** con acetato de etilo, se lavó con agua, se secó sobre sulfato de sodio y se purificó en una columna de gel de sílice usando acetato de etilo/hexano (10:90), proporcionando **6** con un rendimiento del 97 % (0,818 g, 2,38 mmol) en forma de un sólido blanco. **EITF** (KBr, $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 1.114, 1.155, 1.205, 1.315, 1.375, 1.598, 2.951, 3.327. **RMN de ^1H** (300 MHz, CDCl_3): δ 2,80 (m, 4H), 3,86 (s, 3H), 5,78 (s, 1H), 6,79-6,84 (m, 2H), 7,28 (s, 1H), 7,37 (d, 1H, $J = 2,4$ Hz), 7,65 (d, 1H, $J = 7,5$ Hz), 8,62 (t, 2H, $J_1 = 9$ Hz, $J_2 = 12,1$ Hz). **RMN de ^{13}C** (75 MHz, CDCl_3): δ 28,26; 31,18; 55,46; 110,48; 111,33; 114,50; 120,40; 120,46; 122,19; 123,38; 125,00; 125,80; 126,26; 128,32; 131,08; 132,41; 134,52; 140,49; 151,26; 157,98, **EMBR** (Bombardeo con átomos rápidos): calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{O}_2$: 344,33; encontrado: 344,69.

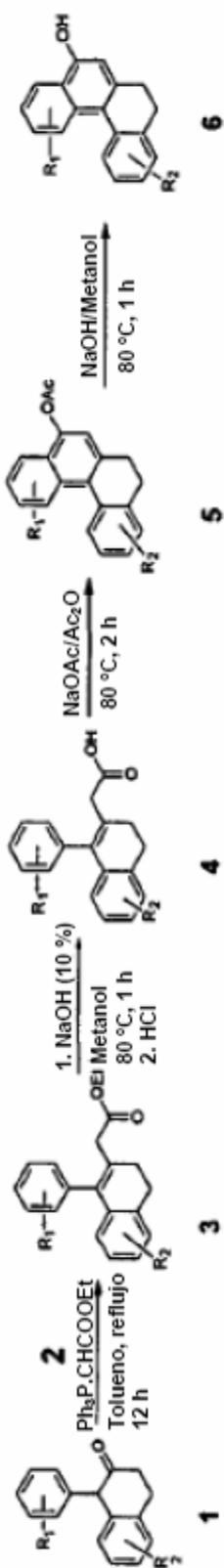
Etapa 5: Condensación final



5 En una matraz de fondo redondo de 100 ml, se disolvieron una mezcla de naftol **6** (150 mg, 0,43 mmol) y **7** (155,4 mg, 0,48 mmol) en benceno (10 ml). A esta mezcla, se añadió ácido canforsulfónico (CSA) (20 mg) y se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas. Una vez finalizada la reacción según lo indicado por monitorización mediante CCF, la evaporación del exceso de disolvente seguida de la purificación cromatográfica en columna del material en bruto produjeron 270 mg de **8** con un rendimiento del 95 %. **EITF** (pura, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$) 1.123, 1.180, 1.247, 1.317, 1.370, 1.506, 1.607, 2.980. **RMN de ^1H** (300 MHz, CDCl_3): δ 1,29 (d, 12H, $J = 5,9$ Hz), 2,70-2,85 (m, 4H), 3,80 (s, 3H), 4,45-4,53 (m, 2H), 6,21 (d, 1H, $J = 9,9$ Hz), 6,76-6,83 (m, 5H), 6,93 (d, 1H, $J = 10,0$ Hz), 7,22-7,26 (m, 2H), 7,36 (d, 4H, $J = 8,7$ Hz), 7,56 (d, 1H, $J = 7,3$ Hz), 8,52 (d, 1H, $J = 8,7$ Hz), 8,65 (s, 1H). **RMN de ^{13}C** (75 MHz, CDCl_3): δ 21,99; 26,07; 28,00; 29,03; 55,32; 69,71; 82,83; 119,46; 120,32; 121,76; 123,53; 125,31; 126,20; 126,39; 126,63; 128,08; 128,23; 129,28; 130,59; 131,99; 134,68; 136,42; 136,64; 147,86; 157,43; 157,97. **EMBR** (Bombardeo con átomos rápidos): calculado para $\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{F}_3\text{O}_4$: 652,28; encontrado: 652,17.

10

Tabla 1. Rendimientos de las Etapas 1-5

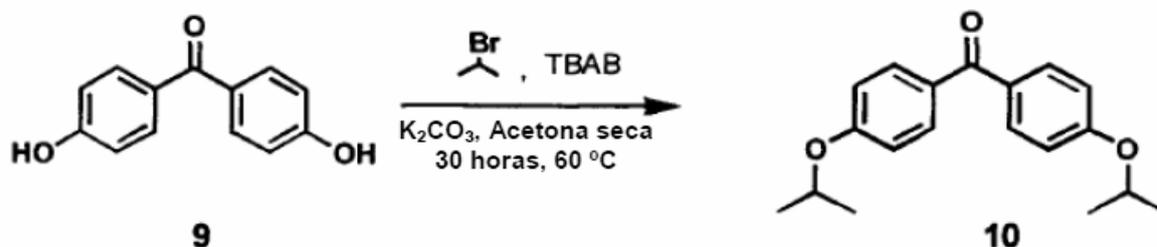


Rendimiento en cada etapa

Entrada	3	4	5	6
1	61	89	79	97
2	75	91	91	91
3	54	83	77	81
4	75	92	70	77

II. Preparación de naftopiranos condensados en C₅-C₆ sustituidos con metoxi

Etapa 1: Síntesis de 4,4'-diisopropoxi-benzofenona

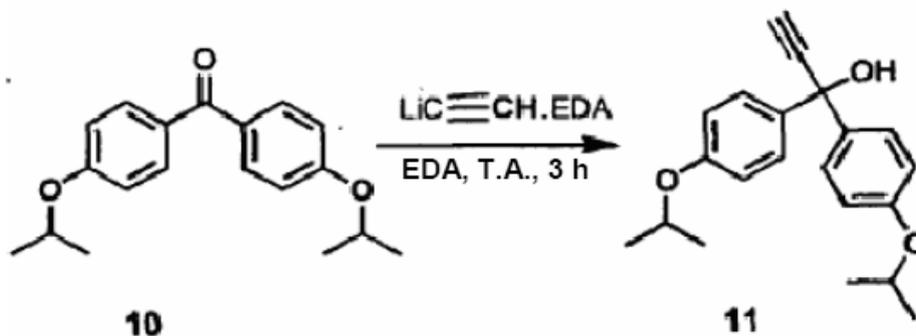


5 Se disolvió el Compuesto **9** (1 g, 4,6 mmol) en 20 ml de acetona seca en un matraz de fondo redondo de 100 ml dotado de un condensador de reflujo. Se añadieron a esta mezcla K₂CO₃ (3,2 g, 5 eq., 9,33 mmol), bromuro de isopropilo (10 equiv., 46 mmol) y bromuro de tetrabutilamonio (TBAB) (0,5 eq.). Se calentó la mezcla a reflujo durante 30 horas a 60 °C. Una vez completada la reacción (monitorizada por CCF), se eliminó la acetona a presión reducida en un rotavapor; se diluyó con agua destilada y se extrajo con acetato de etilo (25 ml x 3). Se separó la

10 capa orgánica, se lavó con salmuera y se secó sobre Na₂SO₄ anhidro. La evaporación del disolvente seguida de la purificación cromatográfica en columna del material en bruto proporcionó el compuesto **10** con un rendimiento del 82 % en forma de un sólido blanco.

Se caracterizó el producto mediante las siguientes técnicas espectrales. EITF (KBr, $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2.980, 2.935, 2.900, 1.676, 1.639, 1.598, 1.504, 1.467, 1.454, 1.377, 1.255, 950, 848. RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 7,76 (d, 4H, J = 8,79 Hz), 6,93 (d, 4H, J = 8,79 Hz), 4,68-4,64 (m, 2H), 1,30-1,39 (s, 12H). RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 161,04; 131,95; 130,10; 114,62; 69,74; 21,67.

15

Etapa 2: Síntesis de alcohol propargílico **11**

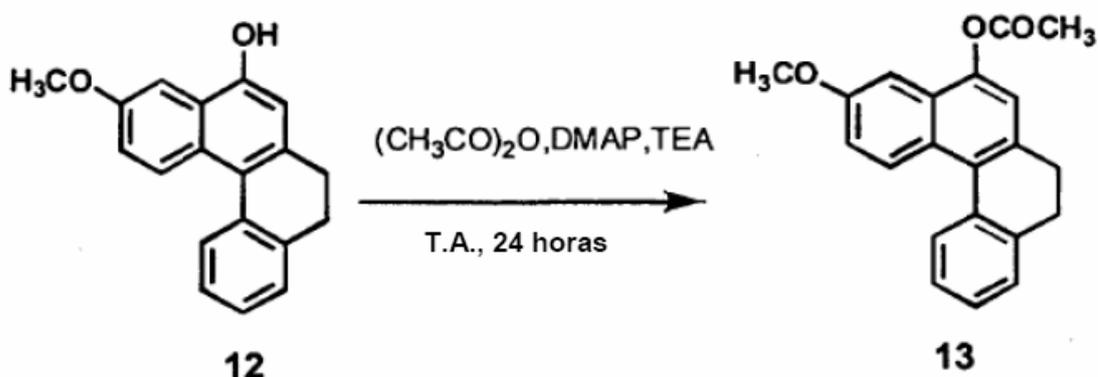
20 Se disolvió la cetona **10** (200 mg, 6,71 mmol) en 5 ml de etilendiamina, y se añadió acetiluro de litio (3 eq, 2,01 mmol) a la misma. Se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 3 horas en atmósfera de argón. Una vez finalizada la reacción, según lo indicado por monitorización mediante CCF, se inactivó la mezcla de reacción con agua con hielo, y se extrajo con una mezcla de acetato de etilo, diisopropiléter y tolueno en una proporción de 4:3:3. Se lavó la capa orgánica con agua, seguida de salmuera y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. Se evaporó el disolvente al vacío y se purificó el producto en bruto por cromatografía en columna de gel de sílice usando una mezcla de hexano/EtOAc (95:5), proporcionando el compuesto **11** con un rendimiento global del

25 80 % en forma de sólido blanco.

Se caracterizó el producto mediante las siguientes técnicas espectrales. EITF (KBr, $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3.450, 3.273, 2.980, 2.360, 1.606, 1.504, 1.367, 1.240, 1.170, 950, 823. RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 7,49-7,45 (m, 4H), 6,85-6,81 (m, 4H), 4,56-4,48 (m, 2H), 2,8 (s, 1H), 1,32 (s, 12H). RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 157,42; 136,57; 127,70; 115,24; 86,88; 74,92; 73,62; 69,79; 22,00. EMBR (Bombardeo con átomos rápidos): m/z = encontrado en 323,96, calculado para C₂₁H₂₄O₃: 323,17.

30

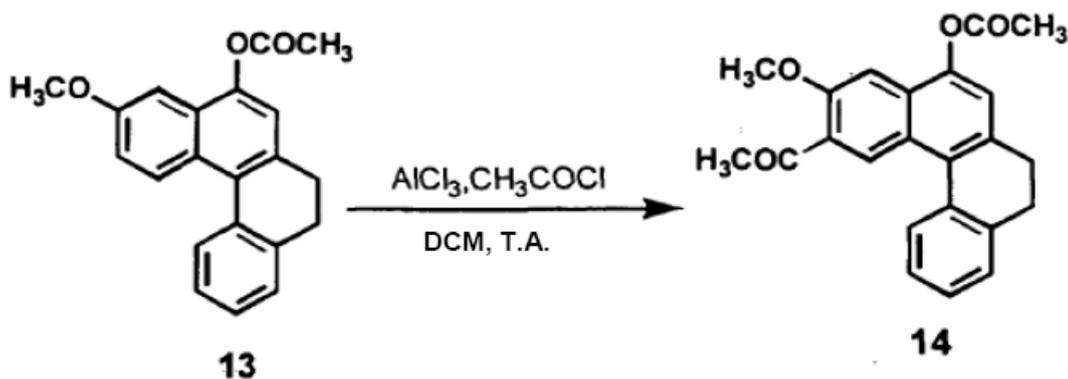
Etapa 3: Síntesis de 13



Se disolvió el Compuesto **12** (100 mg, 3,6 mmol) en 2 ml de trietilamina y 0,06 ml de anhídrido acético (2 eq., 7,2 mmol). Se añadió DMAP (2 mg) a la mezcla. Se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 24 horas. Una vez finalizada la reacción, según lo indicado por monitorización mediante CCF, se realizó el tratamiento añadiendo inicialmente agua, seguida de bicarbonato de sodio hasta que cesó la evolución de CO_2 y la capa acuosa se mantuvo básica. Se extrajo la mezcla de reacción con cloroformo, se lavó con salmuera y se secó sobre Na_2SO_4 anhidro. La evaporación del disolvente a presión reducida, seguida de la purificación cromatográfica en columna de sílice del producto en bruto, produjo el compuesto **13** con un rendimiento del 85 % en forma de un sólido blanco.

Se caracterizó el producto mediante las siguientes técnicas espectrales. **EITF (KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$):** 2.938, 2.835, 1.763, 1.626, 1.605, 1.509, 1.475, 1.366, 1.197, 1.170, 1.037, 920, 831. **RMN de ^1H** (300 MHz, CDCl_3): δ 8,45 (d, 1H, $J = 9,2$ Hz), 7,82 (d, 1H, $J = 7,6$ Hz), 7,14-7,36 (m, 6H), 3,94 (s, 3H), 2,83 (s, 4H), 2,48 (s, 3H). **RMN de ^{13}C** (75 MHz, CDCl_3): 169,10; 156,90; 144,32; 139,19; 134,25; 133,39; 129,74; 128,25; 127,76; 127,49; 127,42; 126,57; 126,37; 125,74; 118,91; 118,41; 99,77; 54,75; 29,85; 29,07; 20,56. **EMBR** (Bombardeo con átomos rápidos): m/z = encontrado en 317,96; calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_3$ a 316,13.

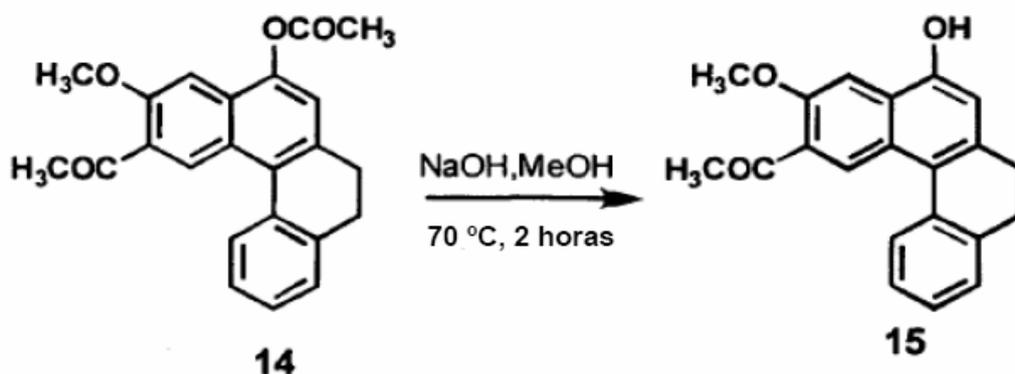
Etapa 4: Acilación de Friedel Crafts de 13



A una solución de Compuesto **13** (100 mg, 3,14 mmol) en diclorometano seco, se añadió cloruro de aluminio anhidro (3 eq, 0,94 mmol), seguido de la adición de cloruro de acetilo (0,05 ml, 2 eq., 0,62 mmol), y se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante dos horas. Una vez completada la reacción (monitorizada por CCF), se inactivó mediante la adición de hielo y se extrajo con diclorometano. Se separó la capa orgánica, se lavó con salmuera y se secó sobre Na_2SO_4 anhidro. La evaporación del disolvente seguida de la purificación cromatográfica en columna del material en bruto produjeron el Compuesto **14** (con un rendimiento del 60 %) en forma de un líquido incoloro.

Se caracterizó el producto mediante las siguientes técnicas espectrales. **EITF (KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$):** 2.924, 2.851, 1.766, 1.733, 1.677, 1.597, 1.362, 1.260, 1.127, 1.037, 965, 820. **RMN de ^1H** (300 MHz, CDCl_3): δ 8,38 (d, 1H, $J = 9,3$ Hz), 7,95-7,87 (m, 3H), 7,26-7,17 (m, 3H), 3,94 (s, 3H), 2,87 (s, 4H), 2,65 (s, 3H), 2,49 (s, 3H). **EMBR** (Bombardeo con átomos rápidos): m/z calculado para $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_4$: 361,14; encontrado: 361,48.

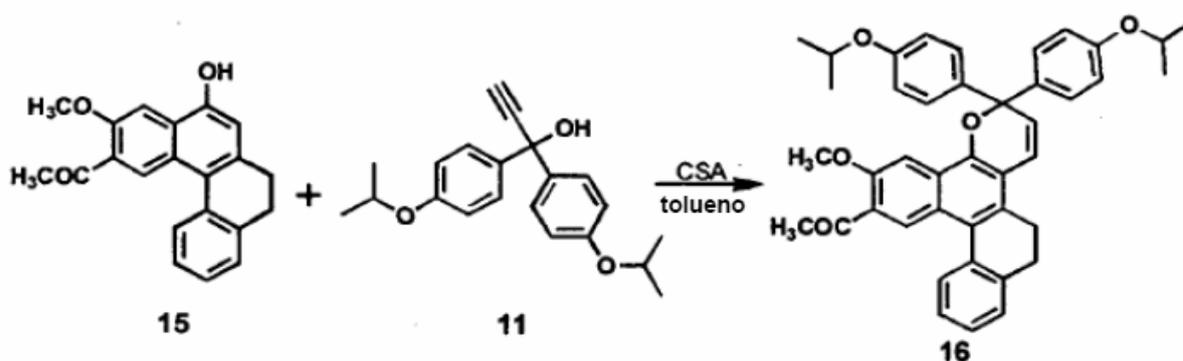
Etapa 5: Hidrólisis básica del Compuesto 14



5 A una solución de **14** (80 mg, 0,22 mmol) en metanol (5 ml), se añadió solución de NaOH al 10 % (1 ml), y se sometió la mezcla a reflujo durante dos horas. Una vez completada la reacción, según lo indicado por monitorización mediante CCF, se realizó el tratamiento eliminando inicialmente el exceso de disolvente a presión reducida seguido de la acidificación de la capa acuosa usando HCl al 1 %. Se extrajo la mezcla con éter, se lavó la capa orgánica con salmuera y se secó sobre sulfato de sodio anhidro, produciendo la mezcla en bruto. Se purificó la mezcla en bruto por cromatografía en gel de sílice, produciendo el Compuesto **15** con un rendimiento global del 60 % en forma de líquido viscoso de color amarillo.

10 Se caracterizó el producto mediante las siguientes técnicas espectrales. **EITF (KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$):** 3.258, 2.935, 2.838, 1.614, 1.590, 1.520, 1.496, 1.479, 1.391, 1.357, 1.215, 1.069, 818, 763. **RMN de ^1H** (300 MHz, CDCl_3): δ 8,36 (d, 1H, $J = 9,4$ Hz), 7,95-7,90 (m, 3H), 7,26-7,18 (m, 3H), 3,98 (s, 3H), 2,83 (s, 4H), 2,65 (s, 3H). **EMBR** (Bombardeo con átomos rápidos): m/z : encontrado en 319,46 calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_3$ en 319,13.

Etapa 6: Condensación final



15 A una mezcla de **15** (50 mg, 0,15 mmol) y **11** (55 mg, 0,17 mmol) en tolueno (5 ml), se añadió ácidolcanforsulfónico (CSA) (10 mg), y se agitó la mezcla de reacción a 60 °C durante 2 horas. Una vez completada la reacción, según lo indicado por monitorización mediante CCF, la evaporación del exceso de disolvente, seguida de la purificación cromatográfica en columna del material en bruto produjeron **16** con un rendimiento del 56 %.

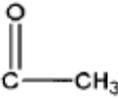
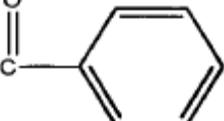
20 El Compuesto **16** se caracterizó mediante las siguientes técnicas espectrales. **EITF (KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$):** 2.932, 2.862, 1.728, 1.602, 1.451, 1.366, 1.248, 1.178, 1.119, 828, 735. **RMN de ^1H** (300 MHz, CDCl_3): δ 8,25 (d, 1H, $J = 9,3$ Hz), 7,98-7,77 (m, 3H), 7,68 (d, 1H $J = 2,5$ Hz), 7,38 (d, 4H, $J = 8,7$ Hz), 7,14 (m, 1H), 6,94 (d, 1H, $J = 9,5$ Hz), 6,82 (d, 4H, $J = 8,7$ Hz), 6,20 (d, 1H, $J = 9,8$ Hz), 4,53-4,47 (m, 2H), 3,95 (s, 3H), 2,85 (s, 4H), 2,63 (s, 3H), 1,32-1,25 (m, 12H). **RMN de ^{13}C** (75 MHz, CDCl_3): 197,84; 157,24; 156,95; 147,35; 139,46; 138,58; 136,98; 134,32; 132,53; 128,60; 128,19; 127,95; 127,07; 126,54; 126,36; 125,69; 124,32; 119,74; 118,83; 115,02; 113,96; 101,09; 82,43; 69,70; 55,41; 29,31; 29,02; 26,53; 25,19; 22,65. **EMBR** (Bombardeo con átomos rápidos): m/z : encontrado en 625,71 calculado para $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{O}_5$ en 625,29.

El Compuesto **17** de la Tabla 2 se sintetizó de acuerdo a un procedimiento similar al descrito anteriormente para **16**.

III. Análisis de las propiedades fotocromáticas

- Se caracterizaron las propiedades fotocromáticas de cada colorante en lentes de 2 mm de espesor que contenían una dispersión del colorante al 0,05 % en peso en una mezcla de divinilbenceno al 10 % en peso, dimetacrilato de bisfenol A etoxilado al 60 % en peso, dimetacrilato de poli(etilenglicol) al 30 % en peso, promedio de 550 g/mol, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) al 0,2% en peso, dodecanotiol al 0,5% en peso, vertida entre dos placas de vidrio durante 2 horas a 70 °C y luego durante 2 horas a 90 °C. Las características fotocromáticas se observaron a 22 °C durante la decoloración de 5 minutos a oscuras, tras 15 minutos de oscurecimiento con irradiación de 82 Klux (distribución AM2) como se muestra en la Figura 3. En particular, las cinéticas de decoloración se midieron mediante el tiempo medio de decoloración ($t_{1/2}$).
- 10 Como se muestra en la Tabla 2, la adición de grupos aceptores de electrones en el anillo de naftilo disminuye drásticamente el tiempo medio de decoloración de 71 s a 16 s, con poco cambio en el color del colorante con los compuestos **16-18**.

Tabla 2

Colorante	Ejemplo comparativo	16*	17*	18*
R =	H			-CF ₃
Color	Gris	Gris	Gris	Gris azulado
$t_{1/2}$ (s)	71	31	23	16
*Comparativo				

- 15 Los diferentes colorantes que portaban sustituyentes -CF₃ aceptores de electrones en el anillo de naftilo se sintetizaron de acuerdo con los procedimientos del apartado I. Las estructuras químicas y los rendimientos fotocromáticos se resumen en la siguiente Tabla 3 (Compuestos **19-24**). Como se muestra en la Tabla 3, la presencia de un sustituyente -CF₃ aceptor de electrones en el anillo de naftilo conduce a una cinética de decoloración muy rápida, con valores de $t_{1/2}$ tan bajos como de 13 s.

20

Tabla 3

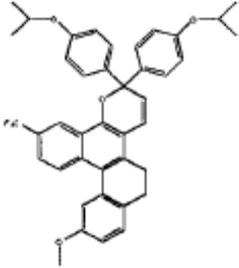
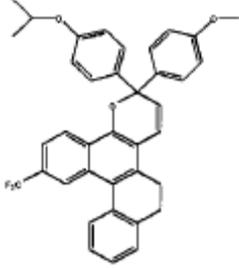
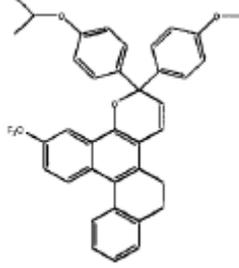
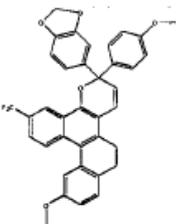
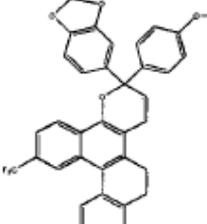
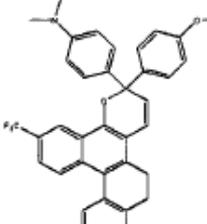
Colorante	19	20*	21*
Estructura			
Color	púrpura	púrpura	púrpura
t _{1/2} (s)	14	14	13

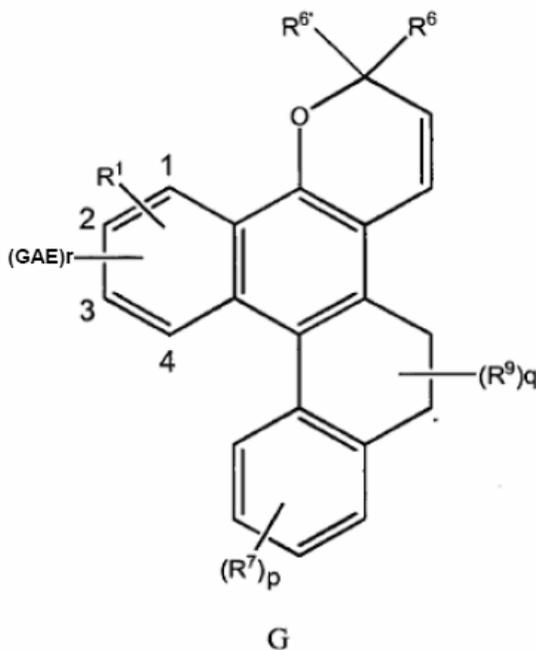
Tabla 3 (continuación)

22	23*	24*
		
Púrpura	púrpura	azul
14	14	14

*Comparativo

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto que comprende la fórmula G:



en la que:

- 5 R^1 comprende hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi lineal o ramificado, un grupo arilo o heteroarilo, o un grupo aralquilo o heteroaralquilo;
 GAE comprende un grupo aceptor de electrones en C2 o C3;
 p es de uno a cuatro;
 q es uno o dos;
- 10 r es de uno a tres;
 cada R^6 , R^6' y R^7 comprende, de manera independiente, un grupo alquilo lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi lineal o ramificado, un grupo haloalquilo, un grupo halocicloalquilo, un grupo haloalcoxi, un grupo arilo o heteroarilo, un grupo aralquilo o heteroaralquilo, o un grupo fenoxi o naftoxi sustituido o no sustituido; y
- 15 cada R^9 comprende, de manera independiente, hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo alcoxi, en el que cuando hay dos grupos R^9 adyacentes, pueden formar al menos un grupo cíclico aromático o no aromático, opcionalmente sustituido con al menos un grupo alquilo lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi lineal o ramificado, un grupo arilo o heteroarilo, o un grupo aralquilo o heteroaralquilo.
- 20 2. El compuesto de la reivindicación 1, en el que el grupo aceptor de electrones comprende un halógeno, un grupo nitro, un grupo ciano, un grupo éster, un grupo aldehído, un grupo ceto, un grupo sulfona o un grupo amida.
3. El compuesto de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el grupo aceptor de electrones comprende un grupo haloalquilo o un grupo halocicloalquilo.
- 25 4. El compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el grupo aceptor de electrones es $-C(O)R^5$ o un grupo trifluorometilo en C2 o C3, y R^5 es un grupo alquilo lineal o ramificado o grupo arilo.
5. El compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que R^1 es hidrógeno o un grupo alcoxi.
6. El compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que p es uno y R^7 es un grupo alcoxi.
7. El compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que q es uno y R^9 es hidrógeno.
- 30 8. El compuesto de la reivindicación 1, en el que el grupo aceptor de electrones es $-C(O)R^5$ o un grupo trifluorometilo en C2 o C3, en el que R^5 es un grupo alquilo lineal o ramificado o grupo arilo, R^1 es hidrógeno o un grupo alcoxi, p es uno, R^7 es un grupo alcoxi, q es uno, R^9 es hidrógeno, y cada R^6 comprende, de manera independiente, un grupo arilo o heteroarilo.
9. El compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que el compuesto forma una parte de un artículo.

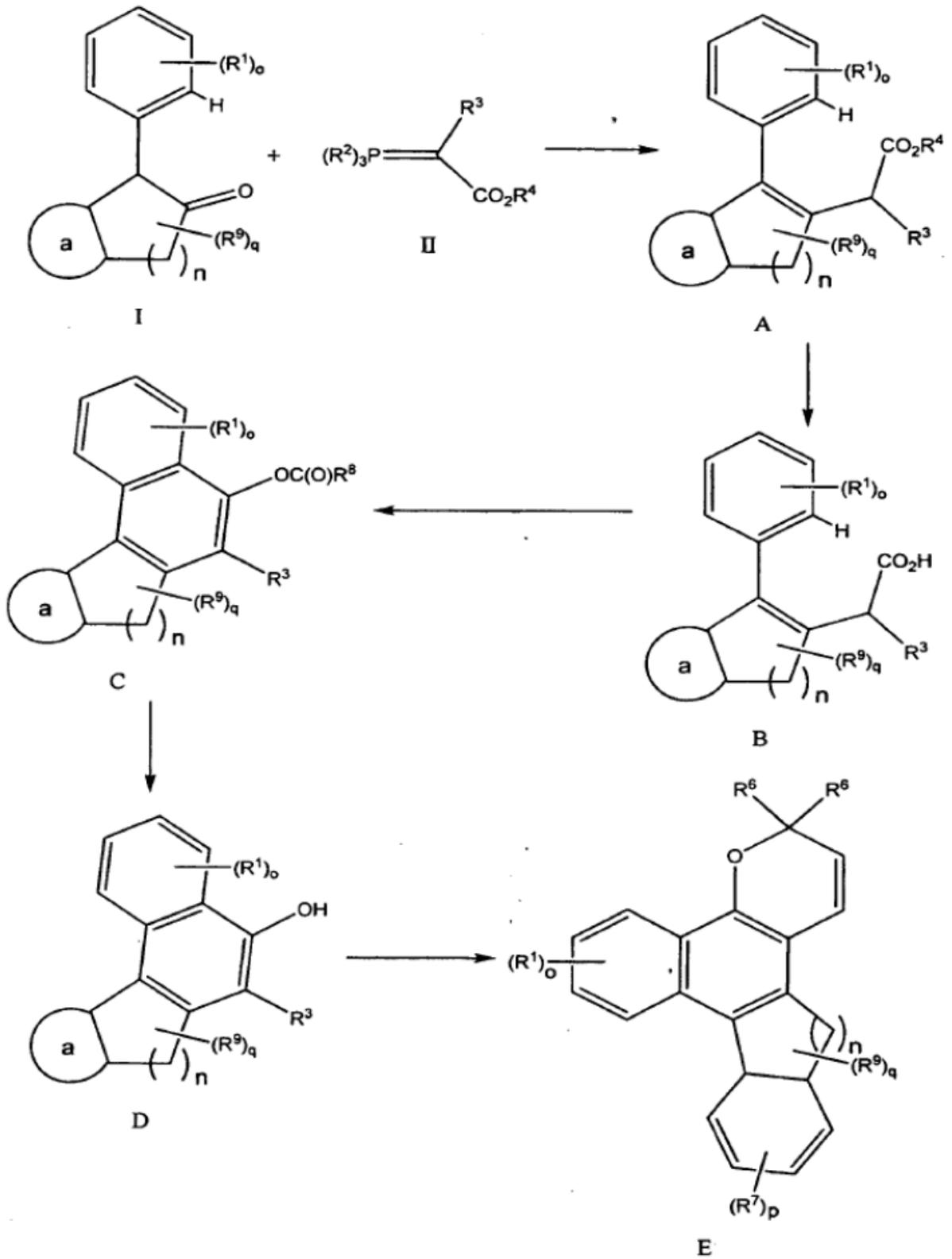


FIGURA 1

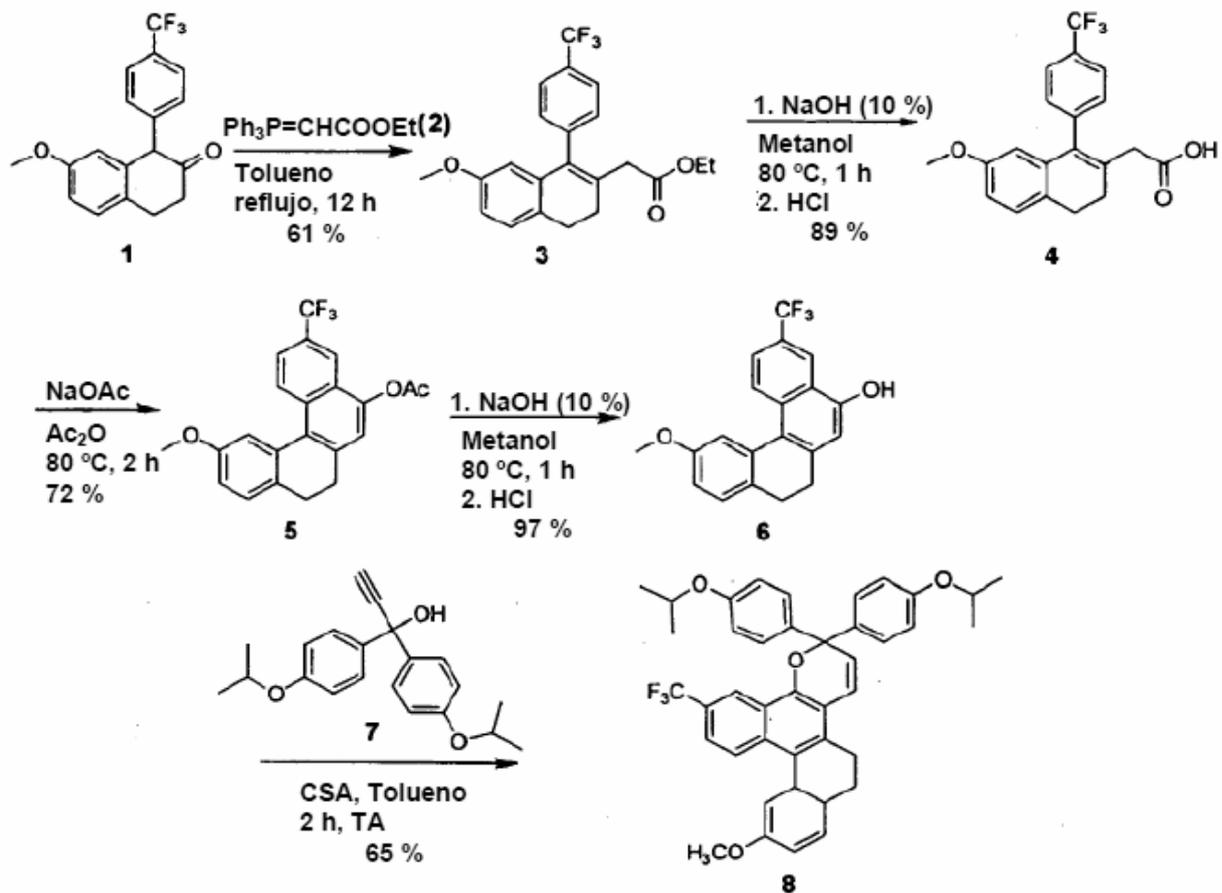


FIGURA 2

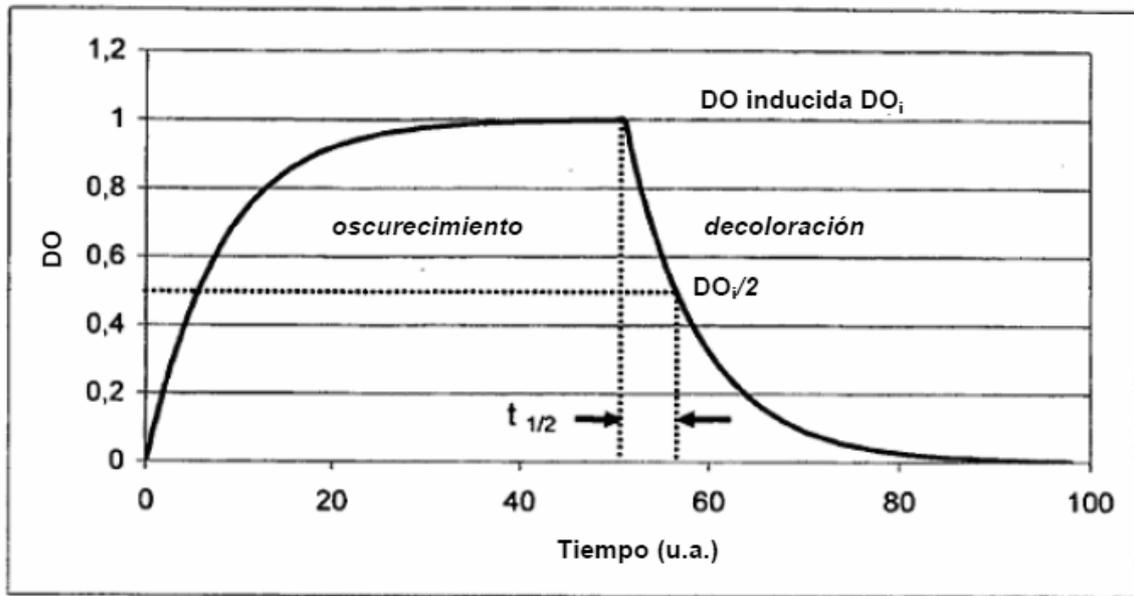


FIGURA 3