

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 545 336**

51 Int. Cl.:

C07D 311/78 (2006.01)

C07C 323/21 (2006.01)

C09K 9/02 (2006.01)

G02B 5/23 (2006.01)

G02C 7/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.01.2012 E 12739310 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2015 EP 2669277**

54 Título: **Compuesto de cromeno**

30 Prioridad:

28.01.2011 JP 2011016936

31.01.2011 JP 2011017703

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

10.09.2015

73 Titular/es:

TOKUYAMA CORPORATION (100.0%)

1-1 Mikage-cho

Shunan-shi, Yamaguchi 745-0053, JP

72 Inventor/es:

TAKAHASHI, TOSHIAKI;

TAKENAKA, JUNJI;

MOMODA, JUNJI;

TERANISHI, KAZUHIRO;

SANDO, MITSUYOSHI y

IZUMI, SHINOBU

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 545 336 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

Compuesto de cromeno

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un compuesto de cromeno fotocromico, y a su uso y a un intermedio del mismo. Más específicamente, se refiere a un compuesto de cromeno que es útil como compuesto fotocromico para lentes fotocromicas para gafas, y a su uso y a un intermedio del mismo.

Técnica antecedente

10 El fotocromismo es la función reversible de un determinado compuesto que cambia de color rápidamente cuando se expone a la luz, incluyendo la luz ultravioleta, tal como la luz del sol o la luz de una lámpara de mercurio y vuelve a su color original cuando se coloca en la oscuridad deteniendo su exposición a la luz. Un compuesto que tiene esta propiedad se denomina "compuesto fotocromico" y se usa como material para lentes plásticas fotocromicas.

15 Para el compuesto fotocromico usado para este fin, se requieren las siguientes propiedades: (I) el grado de coloración en el rango de la luz visible antes de aplicar la luz ultravioleta (denominada "coloración inicial" más adelante en el presente documento) debe ser bajo, (II) el grado de coloración cuando se expone a la luz ultravioleta (denominada "densidad óptica del color" más adelante en el presente documento) debe ser alto, (III) la velocidad desde el momento en que se aplica la luz ultravioleta hasta el momento en que la densidad óptica del color alcanza la saturación (denominada "sensibilidad de desarrollo del color" más adelante en el presente documento) debe ser alta; (IV) la velocidad desde que se detiene la aplicación de la luz ultravioleta hasta el momento en que el compuesto vuelve a su estado original (denominada "velocidad de decoloración" más adelante en el presente documento) debe ser alta, (V) la durabilidad de repetición de esta función reversible debe ser alta, y (VI) la solubilidad en una composición de monómeros que se convertirá en el material huésped tras el curado del compuesto fotocromico debe ser alta de modo que su dispersabilidad en el material huésped en uso llegue a ser alta.

20 Como compuesto fotocromico que puede satisfacer estos requerimientos, están los conocidos compuestos de cromeno que tienen una estructura indeno(2,1-f)nafto(1,2-b)pirano como esqueleto básico (véase el folleto de la patente internacional abierta al público WO99/15518 y el folleto de la patente internacional abierta al público WO001/60811).

30 Se prefiere que una lente plástica fotocromica que comprende el compuesto fotocromico deba desarrollar un color de un tono neutro tal como gris o marrón. Un color de un tono neutro se obtiene mezclando conjuntamente diversos tipos diferentes de compuestos fotocromicos que desarrollan diferentes colores, por ejemplo, un compuesto fotocromico de amarillo a rojo (compuesto amarillo) que tiene una absorción máxima de 430 a 530 nm y un compuesto fotocromico de morado a azul (compuesto azul) que tiene una absorción máxima de 550 a 650 nm.

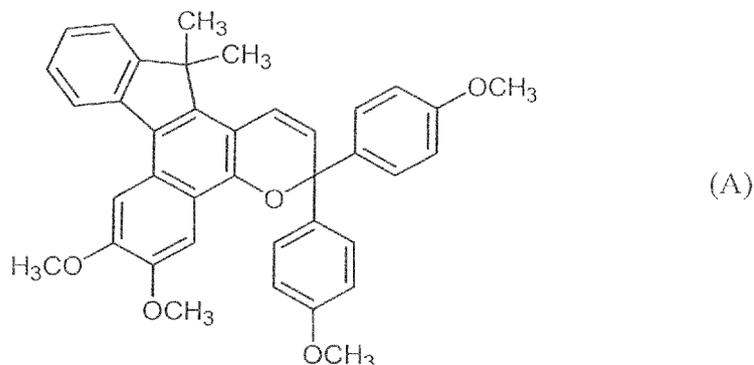
35 Sin embargo, cuando el control del color se lleva a cabo mediante este procedimiento, ocurren una serie de problemas debido a la diferencia de propiedades fotocromicas entre los compuestos que se han mezclado conjuntamente. Por ejemplo, cuando la durabilidad de repetición del compuesto amarillo es menor que la del compuesto azul y la lente plástica fotocromica se usa durante un tiempo largo, se produce el problema de que el color desarrollado cambia gradualmente a un color de un tono azul intenso.

Además, cuando la sensibilidad de desarrollo del color y la velocidad de decoloración del compuesto amarillo son menores que las de del compuesto azul, surge el problema de que el color durante el desarrollo tiene un tono azul intenso y el color durante la decoloración tiene un tono amarillo intenso.

40 Se considera que este problema puede resolverse usando un único compuesto que tiene dos o más máximos de absorción en el momento de la exposición y desarrolla un color de un tono neutro (compuesto de pico doble). Se sabe que el compuesto amarillo es generalmente inferior al compuesto azul en cuanto a durabilidad. Por tanto, se desea un compuesto que tiene mayor densidad óptica del color amarillo (que tiene una longitud de onda de absorción máxima de 430 a 530 nm) que densidad óptica del color azul (que tiene una longitud de onda de absorción máxima de 550 a 650 nm) como compuesto de pico doble (la relación de la densidad óptica del color amarillo con respecto a la densidad óptica del color azul en el compuesto de pico doble puede denominarse ("característica de pico doble" más adelante en el presente documento). Cuando la relación de la densidad óptica del color amarillo con respecto a la densidad óptica del color azul es de 0,8 o más a menos de 1,1, se obtiene un buen color gris y cuando la relación es de 1,1 a 2,0, se obtiene un buen color marrón. Por tanto, cuando la característica de pico doble es inferior a 0,8, se fortalece un tono morado o azul y cuando la característica de pico doble es 2,0 o más, se fortalece un tono naranja o amarillo.

Como compuesto fotocromico que tiene dos o más máximos de absorción en el momento de desarrollo del color (compuesto de pico doble), hay compuestos conocidos representados por las siguientes fórmulas (A) a (G) y que tienen una estructura indeno(2,1-f)nafto(1,2-b)pirano como esqueleto básico.

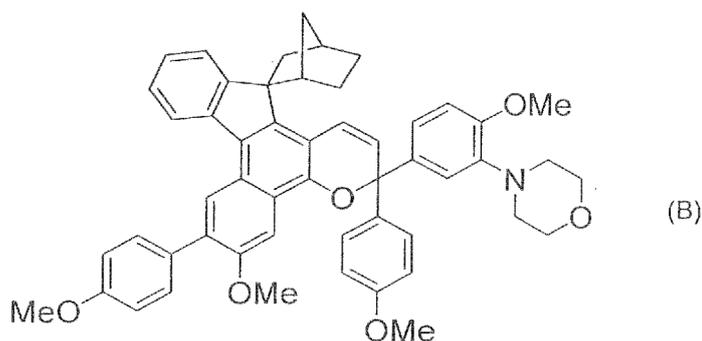
Sin embargo, estos compuestos tienen posibilidades de mejora de los siguientes puntos. Es decir, un compuesto de cromeno representado por la siguiente fórmula (A) (véase el folleto de la patente internacional abierta al público WO01/19813) tiene una baja sensibilidad de desarrollo del color, una baja velocidad de decoloración y una baja durabilidad de repetición aunque su característica de pico doble es alta.



5

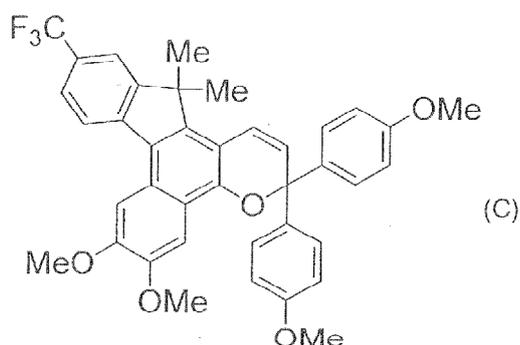
Un compuesto de cromeno representado por la siguiente fórmula (B) (véase el folleto de la patente internacional abierta al público WO05/028465) tiene una intensa coloración inicial ya que el final de su espectro de absorción (denominado "final de absorción" más adelante en el presente documento) va más allá de 420 nm en el espectro visible aunque tiene una excelente característica de pico doble y niveles funcionales de densidad óptica del color y velocidad de decoloración. Si bien el final de absorción existe en un largo intervalo de longitudes de onda, como se describirá más adelante en el presente documento, tiene una baja sensibilidad de desarrollo del color. Por tanto, este compuesto de cromeno tiene posibilidades de mejora de este punto también.

10



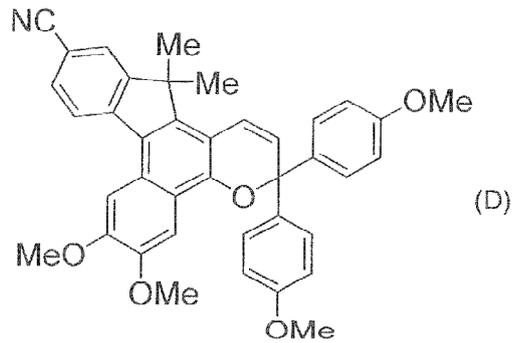
15

Un compuesto de cromeno representado por la siguiente fórmula (C) (véase el folleto de la patente internacional abierta al público WO08/054942) tiene una baja densidad óptica del color aunque tiene un nivel funcional de velocidad de decoloración.

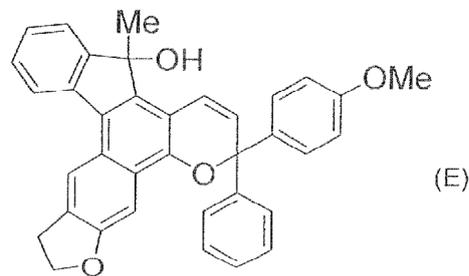


20

Un compuesto de cromeno representado por la siguiente fórmula (D) (véase el folleto de la patente internacional abierta al público WO06/110221) tiene baja densidad óptica del color aunque tiene un nivel funcional de velocidad de decoloración.

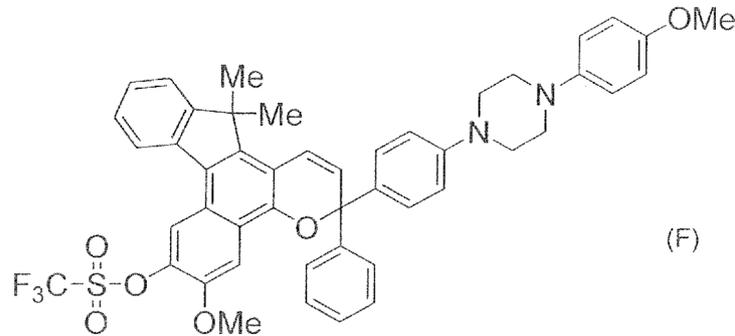


Un compuesto de cromeno representado por la siguiente fórmula (E) (véase el folleto de la patente internacional abierta al público WO05/028465) tiene una baja característica de pico doble con una absorción más pequeña de 430 a 530 nm que la absorción de 550 a 650 nm así como una baja durabilidad.

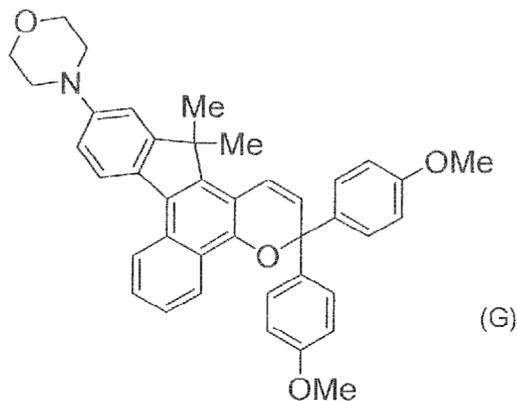


5

Un compuesto de cromeno representado por la siguiente fórmula (F) que tiene un grupo trifluorometilsulfonilo en la posición 7 se describe en el documento US2009/0309076A1. Sin embargo, este compuesto tiene una baja característica de pico doble con una absorción más pequeña de a 430 a 530 nm que la absorción de 550 a 650 nm.



10 Además, un compuesto que tiene un sustituyente específico en la posición 11 se describe en el folleto de la patente internacional abierta al público WO05/090327). Indicado más específicamente, se divulga un compuesto de cromeno representado por la siguiente fórmula (G).



Sin embargo, este compuesto tiene una baja característica de pico doble con una absorción más pequeña de 430 a 530 nm que la absorción de 550 a 650 nm. Asimismo, puesto que su velocidad de decoloración es muy baja, tiene posibilidades de mejora de este punto también.

5 Además, en años recientes, se ha deseado un compuesto fotocromico que desarrolle un color incluso dentro de un vehículo, y se ha deseado la mejora adicional de la sensibilidad de desarrollo del color.

Divulgación de la invención

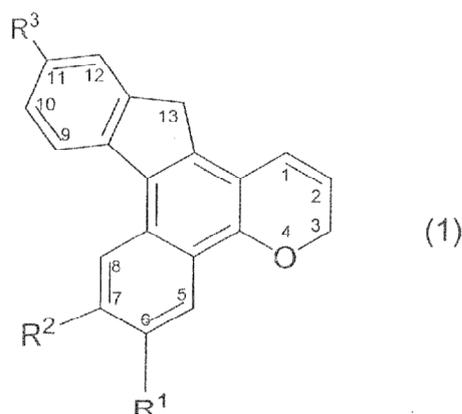
Es, por tanto, un objeto de la presente invención proporcionar un compuesto de cromeno que desarrolle un color de un tono neutro, que tenga una baja coloración inicial, una alta característica de pico doble y una alta sensibilidad de desarrollo del color, que experimente rara vez la reducción de la densidad óptica del color si bien tiene alta velocidad de decoloración, que sea excelente en cuanto a la durabilidad de las propiedades fotocromicas y que pueda disolverse en una composición de monómeros que se convierte en un sustrato para artículos ópticos en una elevada concentración.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un nuevo compuesto de naftol para la fabricación del compuesto de cromeno de la presente invención.

15 Se sabe que un compuesto que tiene sustituyentes con alta capacidad de donar electrones unidos a la posición 6 y la posición 7 de una estructura indeno(2,1-f)nafto(1,2-b)pirano exhibe una alta característica de pico doble. Los sustituyentes con alta capacidad de donar electrones como se usa en el presente documento son sustituyentes unidos a la posición 6 y la posición 7 mediante un átomo de oxígeno o un átomo de nitrógeno, respectivamente. Si bien el compuesto anterior tiene una alta característica de pico doble, tiene defectos tales como una baja velocidad de decoloración, el desarrollo de un color intenso mediante calentamiento a temperatura ambiente sin exposición (este desarrollo del color se denominará "coloración inicial mediante termocromismo" más adelante en el presente documento) y una baja durabilidad. Particularmente cuando las capacidades de donar electrones de los sustituyentes en la posición 6 y la posición 7 se potencian adicionalmente, los defectos anteriores se hacen más notorios. También se sabe que cuando un grupo que retira electrones se introduce en la posición 11 de la estructura indeno(2,1-f)nafto(1,2-b)pirano, la velocidad de decoloración llega a ser alta pero la densidad óptica del color disminuye. A la inversa, cuando un sustituyente con alta capacidad de donar electrones tal como un grupo alcoxi o un grupo amino se introduce en la posición 11 de la estructura anterior, el final de absorción del compuesto se convierte en existente en un largo intervalo de longitudes de onda y la sensibilidad de desarrollo del color mejora si bien la velocidad de decoloración disminuye enormemente.

30 Por tanto, los autores de la presente invención efectuaron estudios intensivos para resolver los problemas anteriores y descubrieron que cuando se introducen sustituyentes específicos en la posición 6 y/o la posición 7 y se introduce un sustituyente que contiene azufre en la posición 11 de la estructura indeno(2,1-f)nafto(1,2-b)pirano, se obtiene un compuesto que tiene una alta característica de pico doble y una alta velocidad de decoloración aunque su sensibilidad de desarrollo del color mejora, que experimenta rara vez la reducción de la densidad óptica del color y que tiene una baja coloración inicial mediante termocromismo. La presente invención se llevó a cabo basada en este descubrimiento. Además, puesto que el final de absorción del compuesto anterior existe en un intervalo adecuado (un intervalo de longitudes de onda no demasiado corto y no en el espectro visible), el compuesto tiene una alta sensibilidad de desarrollo del color y una baja coloración inicial debido a su final de absorción. Por tanto, se puede proporcionar un compuesto fotocromico que satisface todos los requerimientos de un material para una lente plástica fotocromica, llevando a cabo de este modo la presente invención. Con respecto a los sustituyentes específicos introducidos en la posición 6 y/o la posición 7, los sustituyentes para la posición 6 y la posición 7 son una combinación de uno cualquiera de un grupo arilo y un grupo heteroarilo y un sustituyente donador de electrones que tienen una constante de Hammett σ_p de -0,1, o menor, o uno cualquiera, o ambos, del sustituyente en la posición 6 y el sustituyente en la posición 7 son sustituyentes que contienen azufre que contienen un átomo de azufre. La constante de Hammett σ_p se define basada en la ecuación de Hammett que cuantifica el efecto eléctrico de un sustituyente unido a un sistema de electrones π según la constante de disociación K_a del ácido benzoico p-sustituido. Un sustituyente que tiene una σ_p de 0 es un átomo de hidrógeno, y un sustituyente que tiene una σ_p menor que 0 es un sustituyente que tiene mayor capacidad de donar electrones que un átomo de hidrógeno.

50 La presente invención es un compuesto de cromeno que tiene un esqueleto representado por la siguiente fórmula (1).



En la fórmula anterior, R^3 es un segundo sustituyente que contiene azufre seleccionado de entre el grupo que consiste en un grupo tiol, un grupo alquiltio, un grupo alcoxialquiltio, un grupo haloalquiltio, un grupo cicloalquiltio, un grupo ariltio, un grupo heteroariltio, un grupo alquilsulfonilo, un grupo alcoxialquilsulfonilo, un grupo haloalquilsulfonilo un grupo cicloalquilsulfonilo, un grupo arilsulfonilo, un grupo heteroarilsulfonilo, un grupo hidroxisulfonilo, un grupo alquilsulfonilo, un grupo alcoxialquilsulfonilo, un grupo haloalquilsulfonilo, un grupo cicloalquilsulfonilo, un grupo arilsulfonilo, un grupo heteroarilsulfonilo y un grupo hidroxisulfonilo, y una combinación de R^1 y R^2 se selecciona de entre los siguientes (i) a (v).

(i) R^1 es un grupo arilo o un grupo heteroarilo, y R^2 es un grupo donador de electrones que tiene una constante de Hammett σ_p de -0,1, o menor, seleccionado de entre el grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo ariloxi, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi, un grupo amino y un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unido al átomo de carbono, al cual el grupo heterocíclico está unido, mediante el átomo de nitrógeno.

(ii) R^1 es un grupo donador de electrones que tiene una constante de Hammett σ_p de -0,1, o menor, seleccionado de entre el grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo ariloxi, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi, un grupo amino y un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unido al átomo de carbono, al cual el grupo heterocíclico está unido, mediante el átomo de nitrógeno, y R^2 es un grupo arilo o un grupo heteroarilo.

(iii) R^1 y R^2 son cada uno un primer sustituyente que contiene azufre seleccionado de entre el grupo que consiste en un grupo tiol, un grupo alquiltio, un grupo alcoxialquiltio, un grupo haloalquiltio, un grupo cicloalquiltio, un grupo ariltio y un grupo heteroariltio.

(iv) R^1 es el primer sustituyente que contiene azufre anterior, y R^2 es un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unido al átomo de carbono de la posición 7 mediante el átomo de nitrógeno, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo formilo, un grupo hidroxicarbonilo, un grupo alquilcarbonilo, un grupo alcocarbonilo, un átomo de halógeno, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi, un grupo ariloxi o un grupo arilo.

(v) R^1 es un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo heterocíclico alifático que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unido al átomo de carbono de la posición 6 mediante el átomo de nitrógeno, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo formilo, un grupo hidroxicarbonilo, un grupo alquilcarbonilo, un grupo alcocarbonilo, un átomo de halógeno, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi o un grupo ariloxi, y R^2 es el primer sustituyente que contiene azufre anterior.

Puesto que estos compuestos de cromeno tienen una característica de pico doble (A_Y/A_B) que se describirá más detalladamente más adelante en el presente documento) de 0,8 a 2,0, adquieren un buen color de un tono neutro.

En segundo lugar, la presente invención es una composición fotocromica curable que comprende el compuesto de cromeno de la presente invención anterior y monómeros polimerizables.

En tercer lugar, la presente invención es un artículo óptico fotocromico que tiene un producto moldeado de un polímero que contiene el compuesto de cromeno de la presente invención dispersado en el mismo como miembro constituyente.

En cuarto lugar, la presente invención es un artículo óptico que tiene un sustrato óptico todas las superficies del cual, o parte, al menos, de una superficie del mismo, están cubiertas con una película polimérica que contiene el compuesto de cromeno de la presente invención dispersado en el mismo como miembro constituyente.

En quinto lugar, la presente invención es un compuesto de naftol que es un compuesto de material de partida para la fabricación del compuesto de cromeno de la presente invención.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

5 El compuesto de cromeno de la presente invención tiene una estructura indeno(2,1-f)nafto(1,2-b)pirano representada por la fórmula (1) anterior como esqueleto básico. Cuando se introducen sustituyentes específicos en los átomos de carbono de la posición 6 y/o la posición 7 y la posición 11 del esqueleto básico, respectivamente, el compuesto de cromeno de la presente invención puede desarrollar un color intenso o fuerte de un tono neutro por sí mismo mientras que mantiene sus excelentes propiedades fotocromicas. Como uno de los sustituyentes específicos, R³ es un segundo sustituyente que contiene azufre seleccionado de entre el grupo que consiste en un grupo tiol, un grupo alquiltio, un grupo alcoxialquiltio, un grupo haloalquiltio, un grupo cicloalquiltio, un grupo ariltio, un grupo heteroariltio, un grupo alquilsulfonilo, un grupo alcoxialquilsulfonilo, un grupo haloalquilsulfonilo un grupo cicloalquilsulfonilo, un grupo arilsulfonilo, un grupo heteroarilsulfonilo, un grupo hidroxisulfonilo, un grupo alquilsulfonilo, un grupo alcoxialquilsulfonilo, un grupo haloalquilsulfonilo, un grupo cicloalquilsulfonilo, un grupo arilsulfonilo, un grupo heteroarilsulfonilo y un grupo hidroxisulfonilo. Como R¹ y R², el sustituyente en la posición 6 es un grupo arilo o un grupo heteroarilo y el sustituyente en la posición 7 es un grupo donador de electrones que tiene una constante de Hammett σ_p de -0,1, o menor, el sustituyente en la posición 6 es un grupo donador de electrones que tiene una constante de Hammett σ_p de -0,1, o menor, y el sustituyente en la posición 7 es un grupo arilo o un grupo heteroarilo, o al menos uno de R¹ y R² es un primer sustituyente que contiene azufre seleccionado de entre el grupo que consiste en un grupo tiol, un grupo alquiltio, un grupo alcoxialquiltio, un grupo haloalquiltio, un grupo cicloalquiltio, un grupo ariltio y un grupo heteroariltio. El compuesto de cromeno que tiene sustituyentes específicos introducidos en las posiciones específicas no es conocido. Se da a continuación una descripción de estos sustituyentes.

<R³>

R³ es un segundo sustituyente que contiene azufre unido a la posición 11 de la estructura indeno(2,1-f)nafto(1,2-b)pirano y se selecciona de entre el grupo que consiste en un grupo tiol, un grupo alquiltio, un grupo alcoxialquiltio, un grupo haloalquiltio, un grupo cicloalquiltio, un grupo ariltio, un grupo heteroariltio, un grupo alquilsulfonilo, un grupo alcoxialquilsulfonilo, un grupo haloalquilsulfonilo, un grupo cicloalquilsulfonilo, un grupo arilsulfonilo, un grupo heteroarilsulfonilo, un grupo hidroxisulfonilo, un grupo alquilsulfonilo, un grupo alcoxialquilsulfonilo, un grupo haloalquilsulfonilo, un grupo cicloalquilsulfonilo, un grupo arilsulfonilo, un grupo heteroarilsulfonilo y un grupo hidroxisulfonilo. Se da a continuación una descripción detallada del segundo sustituyente que contiene azufre.

30 El grupo alquiltio anterior es preferiblemente un grupo alquiltio que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Ejemplos preferidos del grupo alquiltio incluyen el grupo metiltio, el grupo etiltio, el grupo n-propiltio, el grupo isopropiltio, el grupo n-butiltio, el grupo sec-butiltio y el grupo terc-butiltio.

35 El grupo alcoxialquiltio anterior es preferiblemente un grupo alquiltio que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y está sustituido con un grupo alcoxi que tiene de 1 a 3 átomos de carbono. Ejemplos preferidos del grupo alcoxialquiltio incluyen el grupo metoximetiltio, el grupo metoxietiltio, el grupo metoxi-n-propiltio, el grupo metoxi-n-butiltio, el grupo etoxietiltio y el grupo n-propoxipropiltio.

40 El grupo haloalquiltio anterior es preferiblemente un grupo alquiltio que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y está sustituido con un átomo de flúor, un átomo de cloro o un átomo de bromo. Ejemplos preferidos del grupo haloalquiltio incluyen el grupo trifluorometiltio, el grupo tetrafluoroetiltio, el grupo clorometiltio, el grupo 2-cloroetiltio y el grupo bromometiltio.

El grupo cicloalquiltio anterior es preferiblemente un grupo cicloalquiltio que tiene de 3 a 8 átomos de carbono. Ejemplos preferidos del grupo cicloalquiltio incluyen el grupo ciclopropiltio, el grupo ciclobutiltio, el grupo ciclopentiltio y el grupo ciclohexiltio.

45 El grupo ariltio anterior es preferiblemente un grupo ariltio que tiene de 6 a 10 átomos de carbono. Ejemplos preferidos del grupo ariltio incluyen el grupo feniltio, el grupo 1-naftiltio y el grupo 2-naftiltio.

El grupo heteroariltio anterior es preferiblemente un grupo heteroariltio que tiene de 4 a 12 átomos de carbono. Ejemplos preferidos del grupo heteroariltio incluyen el grupo tieniltio, el grupo furiltio, el grupo pirroliltio, el grupo piridiltio, el grupo benzotieniltio, el grupo benzofuriltio y el grupo benzopirroliltio.

50 De uno a nueve átomos de hidrógeno, en particular preferiblemente de uno a cuatro átomos de hidrógeno, de cada uno de los grupos ariltio anteriores y de los grupos heteroariltio anteriores puede estar sustituido con un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 8 átomos de carbono, o un átomo de halógeno.

55 El grupo alquilsulfonilo anterior es preferiblemente un grupo alquilsulfonilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Ejemplos preferidos del grupo alquilsulfonilo incluyen el grupo metilsulfonilo, el grupo etilsulfonilo, el grupo n-propilsulfonilo y el grupo n-butilsulfonilo.

El grupo alcoxialquilsulfonilo anterior es preferiblemente un grupo alquilsulfonilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y está sustituido con un grupo alcoxi que tiene de 1 a 3 átomos de carbono. Ejemplos preferidos del grupo alcoxialquilsulfonilo incluyen el grupo metoximetilsulfonilo, el grupo metoxietilsulfonilo, el grupo metoxi-n-propilsulfonilo, el grupo metoxi-n-butilsulfonilo, el grupo etoxietilsulfonilo y el grupo n-propoxipropilsulfonilo.

- 5 El grupo haloalquilsulfonilo anterior es preferiblemente un grupo alquilsulfonilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y está sustituido con un átomo de flúor, un átomo de cloro o un átomo de bromo. Ejemplos preferidos del grupo haloalquilsulfonilo incluyen el grupo trifluorometilsulfonilo, el grupo tetrafluoroetilsulfonilo, el grupo clorometilsulfonilo, el grupo 2-cloroetilsulfonilo y el grupo bromometilsulfonilo.

- 10 El grupo cicloalquilsulfonilo anterior es preferiblemente un grupo cicloalquilsulfonilo que tiene de 3 a 8 átomos de carbono. Ejemplos preferidos del grupo cicloalquilsulfonilo incluyen el grupo ciclopropilsulfonilo, el grupo ciclobutilsulfonilo, el grupo ciclopentilsulfonilo y el grupo ciclohexilsulfonilo.

El grupo arilsulfonilo anterior es preferiblemente un grupo arilsulfonilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono. Ejemplos preferidos del grupo arilsulfonilo incluyen el grupo fenilsulfonilo, el grupo 1-naftilsulfonilo, el grupo 2-naftilsulfonilo y el grupo p-toluensulfonilo.

- 15 El grupo heteroarilsulfonilo anterior es preferiblemente un grupo heteroarilsulfonilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono. Ejemplos preferidos del grupo heteroarilsulfonilo incluyen el grupo tienilsulfonilo, el grupo furilsulfonilo, el grupo pirrolilsulfonilo, el grupo piridilsulfonilo, el grupo benzotienilsulfonilo, el grupo benzofurilsulfonilo y el grupo benzopirrolilsulfonilo.

- 20 El grupo alquilsulfonilo anterior es preferiblemente un grupo alquilsulfonilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Ejemplos preferidos del grupo alquilsulfonilo incluyen el grupo metilsulfonilo, el grupo etilsulfonilo, el grupo n-propilsulfonilo y el grupo n-butilsulfonilo.

- 25 El grupo alcoxialquilsulfonilo anterior es preferiblemente un grupo alquilsulfonilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y está sustituido con un grupo alcoxi que tiene de 1 a 3 átomos de carbono. Ejemplos preferidos del grupo alcoxialquilsulfonilo incluyen el grupo metoximetilsulfonilo, el grupo metoxietilsulfonilo, el grupo metoxi-n-propilsulfonilo, el grupo metoxi-n-butilsulfonilo, el grupo etoxietilsulfonilo y el grupo n-propoxipropilsulfonilo.

El grupo haloalquilsulfonilo anterior es preferiblemente un grupo alquilsulfonilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y está sustituido con un átomo de flúor, un átomo de cloro o un átomo de bromo. Ejemplos preferidos del grupo haloalquilsulfonilo incluyen el grupo trifluorometilsulfonilo, el grupo tetrafluoroetilsulfonilo, el grupo clorometilsulfonilo, el grupo 2-cloroetilsulfonilo y el grupo bromometilsulfonilo.

- 30 El grupo cicloalquilsulfonilo anterior es preferiblemente un grupo cicloalquilsulfonilo que tiene de 3 a 8 átomos de carbono. Ejemplos preferidos del grupo cicloalquilsulfonilo incluyen el grupo ciclopropilsulfonilo, el grupo ciclobutilsulfonilo, el grupo ciclopentilsulfonilo y el grupo ciclohexilsulfonilo.

- 35 El grupo arilsulfonilo anterior es preferiblemente un grupo arilsulfonilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono. Ejemplos preferidos del grupo arilsulfonilo incluyen el grupo fenilsulfonilo, el grupo 1-naftilsulfonilo, el grupo 2-naftilsulfonilo y el grupo p-toluensulfonilo.

El grupo heteroarilsulfonilo anterior es preferiblemente un grupo heteroarilsulfonilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono. Ejemplos preferidos del grupo heteroarilsulfonilo incluyen el grupo tienilsulfonilo, el grupo furilsulfonilo, el grupo pirrolilsulfonilo, el grupo piridilsulfonilo, el grupo benzotienilsulfonilo, el grupo benzofurilsulfonilo y el grupo benzopirrolilsulfonilo.

- 40 <R³ preferidos>

De los grupos representados por R³, se prefieren los grupos alquiltio, los grupos haloalquiltio, los grupos cicloalquiltio, los grupos alquilsulfonilo, los grupos cicloalquilsulfonilo, los grupos alquilsulfonilo y los grupos cicloalquilsulfonilo porque se obtienen una excelente característica de pico doble y una alta velocidad de decoloración y se proporciona un compuesto que experimenta rara vez la reducción de la densidad óptica del color en el caso de una combinación de R¹ y R² que se describirá más adelante en el presente documento. Más preferiblemente, R³ es el grupo metiltio, el grupo trifluorometiltio, el grupo ciclopropiltio, el grupo metilsulfonilo, el grupo ciclopropilsulfonilo, el grupo metilsulfonilo o el grupo ciclopropilsulfonilo. En particular preferiblemente, R³ es un grupo alquiltio o un grupo haloalquiltio porque se obtienen una excelente característica de pico doble y una excelente densidad óptica del color. La máxima preferencia es que R³ sea el grupo metiltio o el grupo trifluorometiltio.

- 50 <R¹ y R²>

Una combinación de R¹ y R² es uno cualquiera de (i) a (v). Explicación de la combinación (i)

La combinación (i) es una combinación de un grupo arilo o un grupo heteroarilo como R¹ y un grupo donador de electrones que tiene una constante de Hammett σ_p de -0,1, o menor, como R². En la presente invención, un

compuesto de cromo que comprende la combinación (i) tiene una alta densidad óptica del color y una excelente durabilidad.

(explicación de R¹ en la combinación (i): grupo R¹)

5 El grupo arilo anterior es preferiblemente un grupo arilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono. Ejemplos preferidos del grupo arilo incluyen el grupo fenilo, el grupo 1-naftilo, el grupo 2-naftilo, el grupo 1-fenantrilo, el grupo 2-fenantrilo, el grupo 1-antrilo y el grupo 9-antrilo.

10 El grupo heteroarilo anterior es preferiblemente un grupo heteroarilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono. El grupo heteroarilo está unido al átomo de carbono en la posición 6 para formar un enlace carbono-carbono. Ejemplos preferidos del grupo heteroarilo incluyen el grupo tienilo, el grupo furilo, el grupo pirrolinilo, el grupo piridilo, el grupo benzotienilo, el grupo benzofurilo y el grupo benzopirrolinilo.

15 Los átomos de hidrógeno, preferiblemente de 1 a 4 átomos de hidrógeno del grupo arilo anterior o el grupo heteroarilo anterior pueden estar sustituidos con a un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unido un grupo arilo o un grupo heteroarilo unido al mismo mediante el átomo de nitrógeno, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo formilo, un grupo hidroxicarbonilo, un grupo alquilcarbonilo, un grupo alcoxicarbonilo, un átomo de halógeno, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi, un grupo arilo o un grupo ariloxi. A continuación se da una descripción de estos sustituyentes.

20 El grupo alquilo es preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Ejemplos preferidos del grupo alquilo incluyen el grupo metilo, el grupo etilo, el grupo n-propilo, el grupo isopropilo, el grupo n-butilo, el grupo sec-butilo, el grupo terc-butilo, el grupo pentilo y el grupo hexilo.

El grupo haloalquilo es preferiblemente un grupo alquilitio que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y está sustituido con un átomo de flúor, un átomo de cloro o un átomo de bromo. Ejemplos preferidos del grupo haloalquilo incluyen el grupo trifluorometilo, el grupo pentafluoroetilo, el grupo clorometilo, el grupo 2-cloroetilo y el grupo bromometilo.

25 El grupo cicloalquilo es preferiblemente un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 8 átomos de carbono. Ejemplos preferidos del grupo cicloalquilo incluyen el grupo ciclopropilo, el grupo ciclobutilo, el grupo ciclopentilo y el grupo ciclohexilo.

El grupo alcoxi es preferiblemente un grupo alcoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Ejemplos preferidos del grupo alcoxi incluyen el grupo metoxi, el grupo etoxi, el grupo n-propoxi, el grupo iso-propoxi, el grupo n-butoxi, el grupo sec-butoxi y el grupo terc-butoxi.

30 El grupo amino no está limitado un grupo amino primario (-NH₂), y uno o dos átomos de hidrógeno del grupo amino primario pueden estar sustituidos. Ejemplos del sustituyente del grupo amino incluyen grupos alquilo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, grupos alcoxi que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, grupos cicloalquilo que tienen de 3 a 8 átomos de carbono, grupos arilo que tienen de 6 a 10 átomos de carbono y grupos heteroarilo que tienen de 4 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos de estos sustituyentes son los mismos que los enumerados para R¹ y sus sustituyentes. Ejemplos preferidos del grupo amino incluyen el grupo amino, el grupo metilamino, el grupo dimetilamino, el grupo etilamino, el grupo dietilamino, el grupo fenilamino y el grupo difenilamino.

35 Ejemplos preferidos del grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unido un grupo arilo o un grupo heteroarilo unido al mismo mediante el átomo de nitrógeno incluyen el grupo morfolino, el grupo piperidino, el grupo pirrolidinilo, el grupo piperazino, el grupo N-metilpiperazino y el grupo indolinilo. Además, el grupo heterocíclico puede tener un grupo que tiene una constante de Hammett σ_p menor que 0 como sustituyente. Ejemplos del sustituyente incluyen grupos alquilo tal como el grupo metilo. Ejemplos preferidos del grupo heterocíclico que tiene un sustituyente incluyen el grupo 2,6-dimetilmorfolino, el grupo 2,6-dimetilpiperidino y el grupo 2,2,6,6-tetrametilpiperidino.

45 El grupo alquilcarbonilo es preferiblemente un grupo alquilcarbonilo que tiene de 2 a 7 átomos de carbono. Ejemplos preferidos del mismo incluyen el grupo acetilo y el grupo etilcarbonilo.

El grupo alcoxicarbonilo es preferiblemente un grupo alcoxicarbonilo que tiene de 2 a 7 átomos de carbono. Ejemplos preferidos del mismo incluyen el grupo metoxicarbonilo y el grupo etoxicarbonilo.

Ejemplos del átomo de halógeno son el átomo de flúor, el átomo de cloro, el átomo de bromo y el átomo de yodo.

50 El grupo aralquilo es preferiblemente un grupo aralquilo que tiene de 7 a 11 átomos de carbono. Ejemplos preferidos del grupo aralquilo incluyen el grupo bencilo, el grupo feniletilo, el grupo fenilpropilo, el grupo fenilbutilo y el grupo naftilmetilo.

El grupo aralcoxi es preferiblemente un grupo aralcoxi que tiene de 7 a 11 átomos de carbono. Ejemplos preferidos del grupo aralcoxi incluyen el grupo benciloxi y el grupo naftilmetoxi.

El grupo arilo es preferiblemente un grupo arilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono. Ejemplos preferidos del grupo arilo incluyen el grupo fenilo, el grupo 1-naftilo y el grupo 2-naftilo.

El grupo ariloxi es preferiblemente un grupo ariloxi que tiene de 6 a 10 átomos de carbono. Ejemplos preferidos del grupo ariloxi incluyen el grupo fenoxi, el grupo 1-naftoxi y el grupo 2-naftoxi.

5 <R¹ preferido en (i): grupo P¹ preferido>

De los grupos representados por R¹, se prefiere un grupo arilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono porque se proporciona un compuesto que tiene una excelente característica de pico doble. Para obtener especialmente una excelente característica de pico doble y una alta densidad óptica del color, de 1 a 4 átomos de hidrógeno del grupo arilo están sustituidos preferiblemente con un sustituyente que tiene una constante de Hammett σ_p de -1,00 o más, a menos de 0, en particular preferiblemente con un sustituyente que tiene una constante de Hammett σ_p de -1,00 o más, a menos de -0,2. Ejemplos específicos del grupo arilo incluyen grupos arilo sustituidos con al menos un grupo seleccionado de entre el grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unido al átomo de carbono de la posición 6 mediante el átomo de nitrógeno, un grupo aralcoxi y un grupo ariloxi. De estos, se prefiere un grupo arilo sustituido con al menos un grupo seleccionado de entre el grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unido al átomo de carbono de la posición 6 mediante el átomo de nitrógeno y un grupo ariloxi. Se prefiere aún más un grupo arilo sustituido con al menos un grupo seleccionado de entre el grupo que consiste en un grupo alcoxi, un grupo amino y un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unido al átomo de carbono de la posición 6 mediante el átomo de nitrógeno. Ejemplos particularmente preferidos del grupo arilo incluyen el grupo 4-metoxifenilo, el grupo 2,4-dimetoxifenilo, el grupo 4-(N,N-dimetilamino)fenilo y el grupo 4-morfolinofenilo.

(explicación de R² en la combinación (i): grupo R²)

R² es un grupo donador de electrones que tiene una constante de Hammett σ_p de -0,1, o menor, R², que es un grupo donador de electrones que tiene una constante de Hammett σ_p de -0,1, o menor, es un grupo hidroxilo ($\sigma_p = -0,37$), un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo ariloxi, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi, un grupo amino o un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unido al átomo de carbono de la posición 7 mediante el átomo de nitrógeno.

Se da a continuación una descripción detallada del grupo donador de electrones anterior que tiene una constante de Hammett σ_p de -0,1, o menor.

30 El grupo alquilo es generalmente un grupo que tiene una σ_p de -0,2 a -0,1. En particular es preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Además, pueden estar sustituidos de 1 a 13, en particular preferiblemente de 1 a 4 átomos de hidrógeno del grupo alquilo con los grupos anteriores hidroxilo, alcoxi, amino o heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unido a un grupo alquilo sustituido así mediante el átomo de nitrógeno, todos los cuales se han explicado para el sustituyente de R¹. El grupo heterocíclico anterior que sustituye un grupo alquilo es el mismo que el grupo heterocíclico que sustituye un grupo arilo o un grupo heteroarilo que se han explicado en <sustituyente de R¹>. El sustituyente que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y está unido mediante el átomo de nitrógeno se define igual. Ejemplos preferidos del grupo alquilo incluyen el grupo metilo ($\sigma_p = -0,10$), el grupo etilo ($\sigma_p = -0,20$), el grupo n-propilo ($\sigma_p = -0,12$), el grupo isopropilo, el grupo n-butilo, el grupo sec-butilo, el grupo terc-butilo ($\sigma_p = -0,15$), el grupo pentilo y el grupo hexilo. Ejemplos preferidos del grupo alquilo sustituido incluyen el grupo hidroximetilo, el grupo metoximetilo, el grupo N,N-dimetilaminometilo y el grupo morfolinometilo.

45 El grupo cicloalquilo es generalmente un grupo que tiene una σ_p de -0,2 a -0,1. En particular es preferiblemente un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono en la presente invención. Además, pueden estar sustituidos de 1 a 39, en particular preferiblemente de 1 a 20 átomos de hidrógeno del grupo cicloalquilo con los grupos anteriores hidroxilo, alcoxi, amino, heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unido a un grupo cicloalquilo sustituido así mediante el átomo de nitrógeno o el átomo de halógeno, todos los cuales se han explicado para el sustituyente de R¹. Ejemplos preferidos del grupo cicloalquilo incluyen el grupo ciclopropilo, el grupo ciclobutilo, el grupo ciclopentilo y el grupo ciclohexilo ($\sigma_p = -0,16$). Ejemplos preferidos del grupo cicloalquilo sustituido incluyen el grupo 4-hidroxiciclohexilo, el grupo 4-metoxiciclohexilo y el grupo 4-morfolinociclohexilo.

50 El grupo alcoxi es generalmente un grupo que tiene una σ_p de -0,3 a -0,2. Es particularmente un grupo alcoxi que tiene de 1 a 15 átomos de carbono. Además, pueden estar sustituidos de 1 a 31, en particular preferiblemente de 1 a 10 átomos de hidrógeno del grupo alcoxi con los grupos anteriores hidroxilo, alcoxi, amino, heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unido un grupo alcoxi sustituido así mediante el átomo de nitrógeno o el átomo de halógeno, todos los cuales se han explicado para el sustituyente de R¹. Ejemplos preferidos del grupo alcoxi incluyen el grupo metoxi ($\sigma_p = -0,28$), el grupo etoxi ($\sigma_p = -0,21$), el grupo n-propoxi ($\sigma_p = -0,26$), el grupo isopropoxi, el grupo n-butoxi, el grupo sec-butoxi, el grupo terc-butoxi, el grupo ciclopropiloxi, el grupo ciclobutiloxi, el grupo ciclopentiloxi, el grupo ciclohexiloxi, el grupo norborniloxi, el grupo 1-adamantiloxi y el grupo 2-adamantiloxi.

Ejemplos del grupo alcoxi sustituido incluyen el grupo metoximetoxi, el grupo N,N-dimetilaminometoxi y el grupo morfolinometoxi.

5 El grupo amino es generalmente un grupo que tiene una σ_p de -1,0 a -0,5. El grupo amino preferido puede ser bien un grupo amino primario (-NH₂) ($\sigma_p = -0,66$) o bien un grupo amino secundario o terciario sustituido. Ejemplos del sustituyente del grupo amino incluyen grupos alquilo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, grupos haloalquilo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, grupos alcoxi que tienen de 1 a 15 átomos de carbono, grupos cicloalquilo que tienen de 3 a 15 átomos de carbono, átomos de halógeno, grupos arilo que tienen de 6 a 10 átomos de carbono y grupos heteroarilo que tienen de 4 a 12 átomos de carbono. Los grupos haloalquilo, los grupos arilo y los grupos heteroarilo son los mismos que los enumerados para el sustituyente de R¹. Otros ejemplos son los mismos que los enumerados para el sustituyente de R². Ejemplos preferidos del grupo amino secundario o terciario que tienen uno o dos sustituyentes incluyen grupos monoalquilamino tal como el grupo metilamino ($\sigma_p = -0,77$) y el grupo etilamino; grupos dialquilamino tal como el grupo dimetilamino ($\sigma_p = -0,8$) y el grupo dietilamino; grupos monoarilamino tal como el grupo fenilamino ($\sigma_p = -0,11$); grupos diarilamino tal como el grupo difenilamino; grupos halógenoamino tal como el grupo difluoroamino; y grupos haloalquilamino tal como el grupo bis(trifluorometil)amino.

15 El grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unido al átomo de carbono de la posición 7 mediante el átomo de nitrógeno es generalmente un grupo que tiene una σ_p de -1,0 a -0,4. Ejemplos preferidos del grupo heterocíclico incluyen el grupo morfolino ($\sigma_p = 0,50$), el grupo piperidino ($\sigma_p = -0,83$), el grupo pirrolidinilo, el grupo piperazino, el grupo N-metilpiperazino y el grupo indolinilo. El grupo heterocíclico puede tener un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 15 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono o un grupo heteroarilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono como sustituyente. Los ejemplos del grupo haloalquilo, el grupo arilo y el grupo heteroarilo son los mismos que los enumerados para el sustituyente de R¹. Otros ejemplos son los mismos que los enumerados para el sustituyente de R². Ejemplos específicos del sustituyente incluyen grupos alquilo tal como el grupo metilo. Ejemplos del grupo heterocíclico que tiene un sustituyente incluyen el grupo 2,6-dimetilmorfolino, el grupo 2,6-dimetilpiperidino, el grupo 2,2,6,6-tetrametilpiperidino, el grupo 2-fluoromorfolino y el grupo 2,6-difluoromorfolino.

25 El grupo ariloxi es generalmente un grupo que tiene una σ_p de -0,5 a -0,2. En particular es preferiblemente un grupo ariloxi que tiene de 6 a 10 átomos de carbono. Ejemplos preferidos del grupo ariloxi incluyen el grupo fenoxi ($\sigma_p = -0,32$) y el grupo 1-naftoxi.

30 El grupo aralquilo es generalmente un grupo que tiene una σ_p de -0,1, o menor. En particular es preferiblemente un grupo aralquilo que tiene de 7 a 11 átomos de carbono. Ejemplos preferidos del grupo aralquilo incluyen el grupo bencilo, el grupo feniletilo, el grupo fenilpropilo, el grupo fenilbutilo y el grupo naftilmetilo.

35 El grupo aralcoxi es generalmente un grupo que tiene una σ_p de -0,1, o menor. En particular es preferiblemente un grupo aralcoxi que tiene de 7 a 11 átomos de carbono. Ejemplos preferidos del grupo aralcoxi incluyen el grupo benciloxi y el grupo naftilmetoxi.

40 Uno o más átomos de hidrógeno del anillo de benceno de cada uno de los grupos ariloxi, los grupos aralquilo y los grupos aralcoxi anteriores puede estar sustituido con un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 15 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, un grupo amino o un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unido a un átomo de carbono sustituido así mediante el átomo de nitrógeno. Los ejemplos de estos sustituyentes son los mismos que los enumerados para R². El grupo ariloxi, el grupo aralquilo y el grupo aralcoxi sustituidos con uno cualquiera de estos sustituyentes tienen una σ_p de -0,1, o menor.

<R² preferido en (i): grupo R² preferido>

45 De los grupos representados por R², el R² preferido es un sustituyente que tiene una σ_p de -0,2, o menor, en la combinación con R¹ porque se proporciona un compuesto que tiene una excelente característica de pico doble y una alta densidad óptica del color. Ejemplos preferidos del grupo incluyen un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi, un grupo ariloxi, un grupo amino y un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unido al átomo de carbono de la posición 7 mediante el átomo de nitrógeno. Ejemplos más preferidos de R² incluyen el grupo hidroxilo, el grupo metoxi, el grupo fenoxi, el grupo morfolino, el grupo piperidino y el grupo dimetilamino. Además, se prefiere un sustituyente que tiene una σ_p de -0,6 a -0,2 porque reduce la coloración inicial mediante termocromismo y acelera la velocidad de decoloración. El sustituyente es en particular preferiblemente un grupo alcoxi, un grupo ariloxi, un grupo amino o un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unido al átomo de carbono de la posición 7 mediante el átomo de nitrógeno, todos los cuales tienen una σ_p de -0,6 a -0,2. Los ejemplos de mayor preferencia del sustituyente incluyen el grupo metoxi, el grupo fenoxi, el grupo difluoroamino y el grupo morfolino.

(combinación preferida (i) de R¹ y R²)

Como combinación preferida (i), R^1 es el grupo preferido R^1 anterior y R^2 es un grupo donador de electrones que tiene una constante de Hammett σ_p de $-0,1$, o menor, R^1 es un grupo arilo o un grupo heteroarilo y R^2 es el grupo preferido R^2 anterior, o R^1 es el grupo preferido R^1 anterior y R^2 es el grupo preferido R^2 anterior.

(explicación de la combinación (ii))

- 5 Como combinación (ii), R^1 es un grupo donador de electrones que tiene una constante de Hammett σ_p de $-0,1$, o menor, y R^2 es un grupo arilo o un grupo heteroarilo.

Ejemplos del grupo donador de electrones que tiene una constante de Hammett σ_p de $-0,1$, o menor, como R^1 son iguales que los enumerados en (explicación de R^2 en la combinación (i): grupo R^2).

- 10 Los ejemplos del grupo arilo o grupo heteroarilo como R^2 son iguales que los enumerados en (explicación de R^1 en la combinación (i): grupo R^1).

<combinación preferida (ii) de R^1 y R^2 >

- 15 Como combinación preferida, R^1 es un grupo donador de electrones que tiene una constante de Hammett σ_p de $-0,1$, o menor, (explicación de R^2 en la combinación (i): grupo R^2) y R^2 es igual que el grupo explicado en el grupo preferido R^1 anterior, R^1 es igual que el grupo explicado en el grupo preferido R^2 anterior y R^2 es igual que el grupo explicado en (explicación de R^1 en la combinación (i): grupo R^1), o R^1 es igual que el grupo explicado en el grupo preferido R^2 anterior y R^2 es igual que el grupo explicado en el grupo preferido R^1 anterior.

Las razones por las que los grupos anteriores se prefieren son iguales que en (i).

En la presente invención, esta combinación (ii) proporciona un compuesto que puede tener la más alta sensibilidad de desarrollo del color.

- 20 Explicación de la combinación (iii)

Como combinación (iii), los dos R^1 y R^2 son cada uno un primer sustituyente que contiene azufre seleccionado de entre el grupo que consiste en un grupo tiol, un grupo alquiltio, un grupo alcoxialquiltio, un grupo haloalquiltio, un grupo cicloalquiltio, un grupo ariltio y un grupo heteroariltio.

- 25 El grupo alquiltio, el grupo alcoxialquiltio, el grupo haloalquiltio, el grupo cicloalquiltio, el grupo ariltio y el grupo heteroariltio anteriores son iguales que los explicados como segundo sustituyente que contiene azufre.

- 30 De los primeros sustituyentes que contienen azufre anteriores, se prefiere un grupo alquiltio que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alquiltio que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y está sustituido con un grupo alcoxi que tiene de 1 a 3 átomos de carbono o un grupo cicloalquiltio que tiene de 3 a 8 átomos de carbono porque la densidad óptica del color llega a ser alta, la característica de pico doble llega a ser alta y la coloración inicial se reduce situando el final de absorción en un intervalo corto de longitudes de onda y suprimiendo el termocromismo. Además, se prefiere particularmente un grupo alquiltio que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo cicloalquiltio que tiene de 3 a 8 átomos de carbono ya que la densidad óptica del color y la característica de pico doble están potenciadas en particular. Ejemplos particularmente preferidos de estos grupos incluyen el grupo metiltio, el grupo etiltio y el grupo ciclohexiltio.

- 35 Se prefiere un grupo tiol o un grupo haloalquiltio que tiene de 1 a 6 átomos de carbono de modo que aumente la velocidad de decoloración y se reduzca la coloración inicial mediante termocromismo. Se prefiere aún más un grupo haloalquiltio que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Más específicamente, se prefiere el grupo trifluorometiltio en particular.

- 40 Cuando una combinación de R^1 y R^2 es (iii), el compuesto de cromeno de la presente invención que es particularmente notable en cuanto que es excelente en la característica de pico doble y la durabilidad y tiene una baja coloración inicial situando el final de absorción en un intervalo corto de longitudes de onda y reduciendo el termocromismo y se obtiene un alta velocidad de decoloración.

Explicación de la combinación (iv)

- 45 Como combinación (iv), R^1 es el primer sustituyente que contiene azufre anterior. Este primer sustituyente que contiene azufre preferido es igual que el grupo explicado en (iii).

- 50 En la combinación (iv) anterior, R^2 es un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unido a un átomo de carbono unido al mismo mediante el átomo de nitrógeno, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo formilo, un grupo hidroxicarbonilo, un grupo alquilcarbonilo, un grupo alcoxicarbonilo, un átomo de halógeno, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi, un grupo ariloxi o un grupo arilo. Los ejemplos específicos de estos grupos son los mismos que los enumerados para R^1 en la combinación (i).

5 Cuando R^2 es un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unido al átomo de carbono de la posición 7 mediante el átomo de nitrógeno, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi, un grupo ariloxi o un grupo arilo de los grupos representados por R^2 , la característica de pico doble llega a ser más alta que cuando R^2 es un grupo distinto a estos grupos. R^2 es preferiblemente un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unido al átomo de carbono de la posición 7 mediante el átomo de nitrógeno o un grupo ariloxi de modo que se potencie la característica de pico doble y la densidad óptica del color en particular y se reduzca la coloración inicial situando el final de absorción en un intervalo corto de longitudes de onda. Asimismo, R^2 más preferiblemente es un grupo alcoxi o un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unido al átomo de carbono de la posición 7 mediante el átomo de nitrógeno. En particular es preferiblemente el grupo metoxi o el grupo morfolino.

10 Cuando una combinación de R^1 y R^2 es (iv), el compuesto de cromeno de la presente invención que es particularmente notable en cuanto que es excelente en la característica de pico doble y la durabilidad y tiene una baja coloración inicial situando el final de absorción en un intervalo corto de longitudes de onda y se obtiene un alta velocidad de decoloración.

Explicación de la combinación (v)

15 Como combinación (v), R^2 es el primer sustituyente que contiene azufre anterior. Este primer sustituyente que contiene azufre preferido es igual que el grupo explicado en (iii).

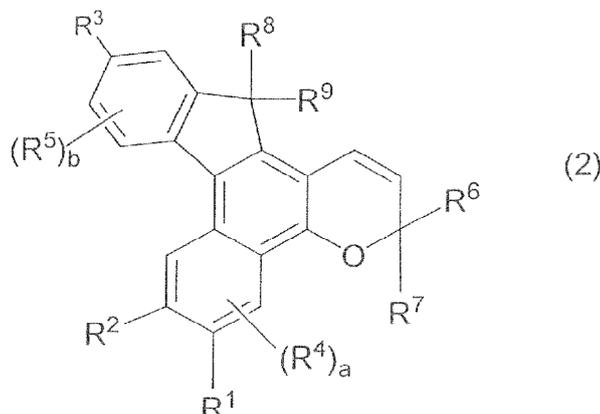
20 Además, en la combinación (v) anterior, R^1 es un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo heterocíclico alifático que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unido al átomo de carbono de la posición 6 mediante el átomo de nitrógeno, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo formilo, un grupo hidroxicarbonilo, un grupo alquilcarbonilo, un grupo alcocarbonilo, un átomo de halógeno, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi o un grupo ariloxi. Los ejemplos específicos de estos grupos son iguales que los explicados para R^1 en la combinación (i).

25 Cuando R^1 es un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo heterocíclico alifático que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unido al átomo de carbono de la posición 6 mediante el átomo de nitrógeno, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi o un grupo ariloxi de los grupos anteriores representados por R^1 , la característica de pico doble llega a ser más alta que cuando R^1 es un grupo distinto a estos grupos. R^1 es preferiblemente un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unido al átomo de carbono de la posición 6 mediante el átomo de nitrógeno o un grupo ariloxi de modo que se potencie la característica de pico doble y la densidad óptica del color. R^1 más preferiblemente es un grupo alcoxi o un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unido al átomo de carbono de la posición 6 mediante el átomo de nitrógeno. En particular es preferiblemente el grupo metoxi o el grupo morfolino.

35 Cuando una combinación de R^1 y R^2 es (v), el compuesto de cromeno de la presente invención que es particularmente notable en cuanto que es excelente en la característica de pico doble y la durabilidad y tiene una baja coloración inicial mediante la reducción del termocromismo y se obtiene un alta velocidad de decoloración.

<compuesto de cromeno preferido>

40 De los compuestos de cromeno de la presente invención, se prefiere un compuesto de cromeno representado por la siguiente fórmula (2) ya que desarrolla un color de un tono neutro y tiene una baja coloración inicial, una alta característica de pico doble y una pequeña reducción de la densidad óptica del color si bien tiene una alta velocidad de decoloración, y una alta durabilidad.



Los sustituyentes R^1 a R^9 del compuesto de cromeno representado por la anterior fórmula (2) se describirán en el presente documento a continuación.

$\langle R^1$ y $R^2 \rangle$

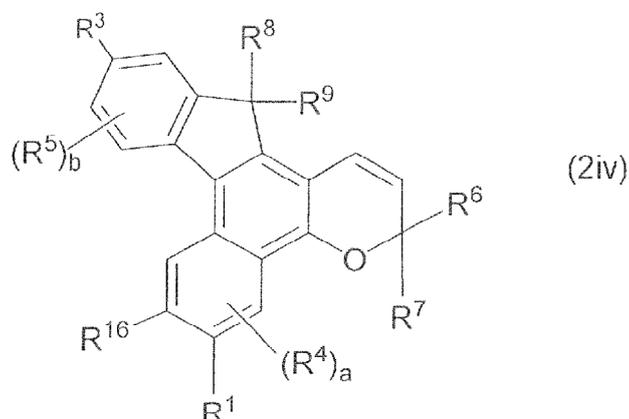
R^1 y R^2 son como se definen en la fórmula anterior (1).

- 5 Cuando una combinación de R^1 y R^2 es (iii), R^1 y R^2 pueden ser iguales o diferentes y los ejemplos preferidos de los grupos son iguales que los explicados para la combinación (iii) anterior.

Cuando una combinación de R^1 y R^2 es uno cualquiera de (i) y (ii), una combinación preferida de R^1 y R^2 es igual que la combinación preferida dada anteriormente.

(compuesto representado por la anterior fórmula (2) cuando una combinación de R^1 y R^2 es (iv))

- 10 Cuando una combinación de R^1 y R^2 es (iv) en la fórmula anterior (2), se prefiere un compuesto de cromeno representado por la siguiente fórmula (2iv) de modo que exhiba un efecto excelente.



- 15 R^1 se define igual que el R^1 de la combinación (iv) en la fórmula anterior (1), y R^{16} es un grupo donador de electrones que tiene una constante de Hammett σ_p de -0,50 a -0,01 de los grupos definidos como R^2 de la combinación (iv) en la fórmula anterior (1).

R^1 en la fórmula anterior (2iv) se define igual que el R^1 de (iv) en la fórmula anterior (1), es decir, el primer sustituyente que contiene azufre anterior. Habitualmente, el R^1 preferido es igual que el grupo explicado para el primer sustituyente que contiene azufre anterior.

- 20 R^{16} en la fórmula anterior (2iv) es un grupo donador de electrones que tiene una constante de Hammett σ_p de -0,50 a -0,01 seleccionado de entre un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unido al átomo de carbono de la posición 7 unido al mismo mediante el átomo de nitrógeno, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo formilo, un grupo hidroxicarbonilo, un grupo alquilcarbonilo, un grupo alcóxicarbonilo, un átomo de halógeno, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi, un grupo ariloxi o un grupo arilo.
- 25 Cuando el compuesto de cromeno tiene el grupo donador de electrones que satisface este requerimiento, se puede potenciar la característica de pico doble mientras que se suprime la coloración inicial.

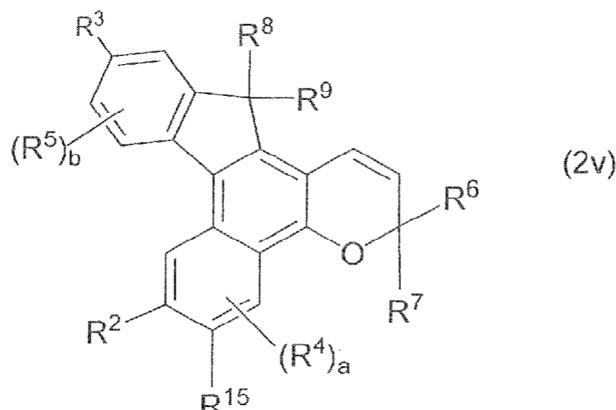
- Ejemplos de R^{16} incluyen grupo heterocíclicos que tienen un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unidos al átomo de carbono de la posición 7 mediante el átomo de nitrógeno tal como el grupo morfolino ($\sigma_p = -0,50$), grupos alcoxi tal como el grupo metoxi ($\sigma_p = -0,28$), el grupo etoxi ($\sigma_p = -0,21$) y el grupo propoxi ($\sigma_p = -0,26$), grupos p-alquilaminofenilo tal como el grupo p-dimetilaminofenilo ($\sigma_p = 0,22$) y el grupo p-dietilaminofenilo ($\sigma_p = -0,22$), grupos alcóxifenilo tal como el grupo p-metoxifenilo ($\sigma_p = -0,04$) y el grupo o,p-dimetoxifenilo ($\sigma_p = -0,08$), grupos arilo tal como el grupo fenilo ($\sigma_p = -0,01$), el grupo 1-naftilo ($\sigma_p = -0,08$) y el grupo 2-naftilo ($\sigma_p = -0,02$), grupos arilo con un p-heterociclo que contiene un átomo de nitrógeno tal como el grupo p-morfolinofenilo ($\sigma_p = -0,16$), grupos heteroarilo tal como el grupo tienilo ($\sigma_p = -0,1$), grupos alquilo tal como el grupo metilo ($\sigma_p = -0,14$), el grupo etilo ($\sigma_p = -0,13$) y el grupo propilo ($\sigma_p = -0,12$), y grupos cicloalquilo tal como el grupo ciclohexilo ($\sigma_p = -0,16$).
- 30
- 35

- De estos, los grupos que tienen una σ_p de -0,50 a -0,02 son los preferidos, los grupos que tienen una σ_p de -0,50 a -0,10 son los más preferidos, y los grupos que tienen una σ_p de -0,50 a -0,20 son los particularmente preferidos porque la coloración inicial y la característica de pico doble están bien equilibradas. Ejemplos particularmente preferidos de estos grupos incluyen grupos alcoxi tal como el grupo metoxi y el grupo etoxi, y grupo heterocíclicos alifáticos que tienen un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unidos al átomo de carbono de la posición 7 mediante el átomo de nitrógeno tal como un grupo morfolino en consideración al punto anterior.
- 40

En la presente invención, se prefiere el R^{16} anterior a fin de obtener un artículo óptico que tiene una baja coloración inicial y una alta transparencia. Aparte de esto, para obtener un compuesto que tiene una alta sensibilidad de desarrollo del color, los grupos que tienen una σ_p de -0,40 a -0,01 son más preferidos, los grupos que tienen una σ_p de -0,30 a -0,01 son mucho más preferidos, y los grupos que tienen una σ_p de -0,20 a -0,01 son particularmente preferidos. Ejemplos particularmente preferidos de estos grupos incluyen grupos arilo tal como el grupo fenilo y el grupo naftilo, grupos alcoxifenilo tal como el grupo p-metoxifenilo y el grupo o,p-dimetoxifenilo, grupos arilo con un p-heterociclo que contiene un átomo de nitrógeno tal como el grupo p-morfolinofenilo, grupos heteroarilo tal como el grupo tienilo, grupos alquilo tal como el grupo metilo, el grupo etilo y el grupo propilo, y grupos cicloalquilo tal como el grupo ciclohexilo.

10 (compuesto representado por la anterior fórmula (2) cuando una combinación de R^1 y R^2 es (v))

En la fórmula anterior (2), cuando una combinación de R^1 y R^2 es (v), se prefiere un compuesto de cromeno representado por la siguiente fórmula (2v) de modo que exhiba un efecto excelente.



R^2 se define igual que el R^2 de (v) en la fórmula anterior (1).

15 R^{15} es un grupo donador de electrones que tiene una constante de Hammett σ_p de -0,50 a -0,01 de los grupos definidos como R1 de (v) en la fórmula anterior (1).

R^2 en la fórmula anterior (2v) se define igual que el R^2 de (v) en la fórmula anterior (1), es decir, el primer sustituyente que contiene azufre anterior. Habitualmente, el grupo preferido es igual que el grupo explicado para el primer sustituyente que contiene azufre anterior.

20 R^{15} en la fórmula anterior (2v) es un grupo donador de electrones que tiene una constante de Hammett σ_p de -0,50 a -0,01 seleccionado de entre un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo heterocíclico alifático que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unido al átomo de carbono de la posición 6 unido al mismo mediante el átomo de nitrógeno, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo formilo, un grupo hidroxicarbonilo, un grupo alquilcarbonilo, un grupo alcoxicarbonilo, un átomo de halógeno, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi o un grupo ariloxi. Cuando el compuesto de cromeno tiene un grupo donador de electrones que satisface este requerimiento se puede potenciar la característica de pico doble mientras que se suprime la coloración inicial.

30 Ejemplos de R^{15} incluyen grupos heterocíclicos alifáticos que tienen un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unidos al átomo de carbono de la posición 6 mediante el átomo de nitrógeno tal como el grupo morfolino ($\sigma_p = -0,50$), grupos alcoxi tal como el grupo metoxi ($\sigma_p = -0,28$), el grupo etoxi ($\sigma_p = -0,21$) y el grupo propoxi ($\sigma_p = -0,26$), grupos alquilo tal como el grupo metilo ($\sigma_p = -0,14$), el grupo etilo ($\sigma_p = -0,13$) y el grupo propilo ($\sigma_p = -0,12$), y grupos cicloalquilo tal como el grupo ciclohexilo ($\sigma_p = -0,16$).

35 De estos, los grupos que tienen una σ_p de -0,50 a -0,02 son los preferidos, los grupos que tienen una σ_p de -0,50 a -0,10 son los más preferidos, y los grupos que tienen una σ_p de -0,50 a -0,20 son los particularmente preferidos porque la coloración inicial y la característica de pico doble están bien equilibradas. Ejemplos particularmente preferidos de estos grupos incluyen grupos alcoxi tal como el grupo metoxi y el grupo etoxi, y grupos heterocíclicos alifáticos que tienen un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unidos al átomo de carbono de la posición 6 mediante el átomo de nitrógeno tal como el grupo morfolino en consideración al punto anterior.

40 En las fórmulas (2iv) y 2(v), R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , "a" y "b" son como se definen en la fórmula anterior (2). Estos grupos se describirán detalladamente en el presente documento a continuación.

< R^3 >

En la fórmula anterior (2), R³ es un segundo sustituyente que contiene azufre. Los ejemplos del grupo son iguales que los enumerados previamente. Asimismo, los ejemplos preferidos son iguales que los anteriores.

<R⁴ y R⁵>

5 R⁴ y R⁵ son cada uno de modo independiente un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unido a un átomo de carbono unido al mismo mediante el átomo de nitrógeno, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo formilo, un grupo hidroxicarbonilo, un grupo alquilcarbonilo, un grupo alcocicarbonilo, un átomo de halógeno, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi, un grupo arilo o un grupo ariloxi.

10 De estos, R⁴ y R⁵ son cada uno preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 15 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, un grupo amino, un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unido a un átomo de carbono unido al mismo mediante el átomo de nitrógeno, un grupo alquilcarbonilo que tiene de 2 a 7 átomos de carbono, un grupo alcocicarbonilo que tiene de 2 a 7 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 11 átomos de carbono, un grupo aralcoxi que tiene de 7 a 11 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono o un grupo ariloxi que tiene de 6 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos específicos de estos grupos son iguales que los enumerados previamente.

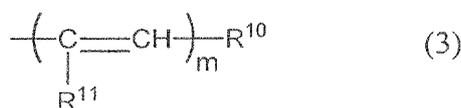
En particular preferiblemente, R⁴ tiene un sustituyente estereoscópicamente pequeño ya que se proporciona una alta velocidad de decoloración. Por tanto, el R⁴ particularmente preferido es un átomo de hidrógeno ("a" es 0).

20 Mientras tanto, R³ es preferiblemente un átomo de hidrógeno ("b" es 0) ya que se proporciona una alta velocidad de decoloración.

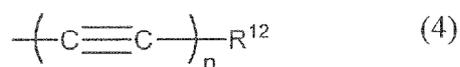
25 "a" es un número entero de 0 a 2 e indica el número de grupos R⁴. Cuando "a" es 2, dos grupos R⁴ pueden ser iguales o diferentes. "b" es un número entero de 0 a 3 e indica el número de grupos R⁵. Cuando "b" es un número entero de 2 o 3, una pluralidad de grupos R⁵ pueden ser iguales o diferentes. Cuando hay una pluralidad de grupos R⁴ o una pluralidad de grupos R⁵, los grupos R⁴ y R⁵ preferidos son iguales que los enumerados previamente.

<R⁶ y R⁷>

R⁶ y R⁷ son cada uno de modo independiente un grupo representado por la siguiente fórmula (3), un grupo representado por la siguiente fórmula (4), un grupo arilo, grupo heteroarilo o un grupo alquilo.



30



En la fórmula anterior (3), R¹⁰ es un grupo arilo o un grupo heteroarilo. El grupo arilo y el grupo heteroarilo son iguales que los enumerados previamente. Asimismo, los ejemplos preferidos de los grupos son iguales que los enumerados previamente.

35 R¹¹ es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un átomo de halógeno. Ejemplos del grupo alquilo incluyen el grupo metilo, el grupo etilo y el grupo propilo. Ejemplos del átomo de halógeno son un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo y un átomo de yodo.

"m" es un número entero de 1 a 3. Desde el punto de vista de la adquisición del material de partida, "m" es preferiblemente 1.

40 Ejemplos preferidos del grupo representado por la anterior fórmula (3) incluyen el grupo fenil-etenoilo, el grupo (4-(N,N-dimetilamino)fenil)-etenilo, el grupo (4-morfolinofenil)-etenilo, el grupo (4-piperidinofenil)-etenilo, el grupo (4-metoxifenil)-etenilo, el grupo (2-metoxifenil)-etenilo, el grupo fenil-1-metiletenoilo, el grupo (4-metoxifenil)-1-metiletenoilo, el grupo fenil-1-fluoroetenilo, el grupo (4-(N,N-dimetilamino)fenil)-1-fluoroetenilo, el grupo 2-tienil-etenoilo, el grupo 2-furil-etenoilo, el grupo 2-(N-metil)pirrolinil-etenoilo, el grupo 2-benzotienil-etenoilo, el grupo 2-benzofuranil-etenoilo y el grupo 2-(N-metil)indolil-etenoilo

45

En la fórmula anterior (4), R¹² es un grupo arilo o un grupo heteroarilo. Los ejemplos de estos grupos son iguales que los enumerados previamente. Los ejemplos preferidos de los mismos son iguales que los enumerados

previamente. "n" es un número entero de 1 a 3. Desde el punto de vista de la fácil adquisición del material de partida, "n" es preferiblemente 1.

Ejemplos preferidos del grupo representado por la anterior fórmula (4) incluyen el grupo fenil-etilnilo, el grupo (4-(N,N-dimetilamino)fenil)-etinilo, el grupo (4-morfolinofenil)-etinilo, el grupo (4-piperidinofenil)-etinilo, el grupo (4-metoxifenil)-etinilo, el grupo (4-metilfenil)-etinilo, el grupo (2-metoxifenil)-etinilo, el grupo 2-tienil-etinilo, el grupo 2-furil-etinilo, el grupo 2-(N-metil)pirrolinil-etinilo, el grupo 2-benzotienil-etilo, el grupo 2-benzofuranil-etinilo y el grupo 2-(N-metil)indolil-etinilo

Los ejemplos del grupo arilo, el grupo heteroarilo y el grupo alquilo representados por R^6 y R^7 son iguales que los enumerados previamente. Asimismo, los ejemplos preferidos de estos grupos son iguales que los enumerados previamente.

R^6 y R^7 pueden estar unidos entre sí para formar un anillo de hidrocarburo alifático junto con el átomo de carbono unido al mismo.

Ejemplos preferidos del anillo de hidrocarburo alifático incluyen el anillo de adamantano, el anillo de biclonoano, el anillo de norbornano y el anillo de fluoreno.

A fin de obtener excelentes propiedades fotocromáticas (característica de pico doble y velocidad de decoloración), de modo deseable, al menos uno de R^6 y R^7 , preferiblemente los dos, son grupos arilo o grupos heteroarilo. En particular preferiblemente, al menos uno de R^6 y R^7 , preferiblemente los dos, son cada uno cualquiera de los siguientes grupos (p1) a (p3):

(p1) un grupo arilo o un grupo heteroarilo que tiene un grupo alquilo o un grupo alcoxi como sustituyente;

(p2) un grupo arilo o un grupo heteroarilo que tiene un grupo amino como sustituyente;

(p3) un grupo arilo o un grupo heteroarilo que tiene un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y está unido a un grupo arilo o un grupo heteroarilo mediante el átomo de nitrógeno como sustituyente.

Las posiciones de sustitución y el número total de sustituyentes en los grupos arilo (p1) a (p3) no están particularmente limitados. A fin de obtener excelentes propiedades fotocromáticas, cuando el grupo arilo es un grupo fenilo, la posición de sustitución es preferiblemente la posición 3 o la posición 4 del grupo fenilo, y el número de sustituyentes es preferiblemente 1 o 2. Ejemplos de este grupo arilo incluyen el grupo 4-metilfenilo, el grupo 4-metoxifenilo, el grupo 3,4-dimetoxifenilo, el grupo 4-n-propoxifenilo, el grupo 4-(N,N-dimetilamino)fenilo, el grupo 4-(N,N-dietilamino)fenilo, el grupo 4-(N,N-difenilamino)fenilo, el grupo 4-morfolinofenilo, el grupo 4-piperidinofenilo, el grupo 3-(N,N-dimetilamino)fenilo y el grupo 4-(2,6-dimetilpiperidino)fenilo.

Las posiciones de sustitución y el número total de sustituyentes en los grupos heteroarilo (p1) a (p3) no están particularmente limitados. El número de sustituyentes es preferiblemente 1. Ejemplos preferidos del grupo heteroarilo incluyen el grupo 4-metoxitienilo, el grupo 4-(N,N-dimetilamino)tienilo, el grupo 4-metilfurilo, el grupo 4-(N,N-dietilamino)furilo, el grupo 4-(N,N-difenilamino)tienilo, el grupo 4-morfolinopirrolinilo, el grupo 6-piperidinobenzotienilo y el grupo 6-(N,N-dimetilamino)benzofurilo

$\langle R^8$ y $R^9 \rangle$

R^8 y R^9 son cada uno de modo independiente un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unido al átomo de carbono de la posición 13 mediante el átomo de nitrógeno, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo formilo, un grupo hidroxicarbonilo, un grupo alquilcarbonilo, un grupo alcocarbonilo, un átomo de halógeno, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi, un grupo arilo o un grupo ariloxi.

De los grupos anteriores, R^8 y R^9 son cada uno preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 15 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, un grupo amino, un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unido al átomo de carbono de la posición 13 mediante el átomo de nitrógeno, un grupo alquilcarbonilo que tiene de 2 a 7 átomos de carbono, un grupo alcocarbonilo que tiene de 2 a 7 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 11 átomos de carbono, un grupo aralcoxi que tiene de 7 a 11 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono o un grupo ariloxi que tiene de 6 a 10 átomos de carbono.

Los ejemplos de los mismos son iguales que los enumerados previamente. Asimismo, los ejemplos preferidos de los mismos son iguales que los enumerados previamente.

R^8 y R^9 pueden estar unidos entre sí para formar un anillo alifático que tiene de 3 a 20 átomos de carbono como miembros del anillo, un anillo policíclico condensado que tiene un anillo aromático o un anillo heteroaromático

condensado al anillo alifático, un heteroanillo que tiene de 3 a 20 átomos como miembros del anillo, o un anillo policíclico condensado que tiene un anillo aromático o un anillo heteroaromático condensado al heteroanillo, junto con el átomo de carbono de la posición 13 unido al mismo.

5 Ejemplos del anterior anillo alifático que tiene de 3 a 20 átomos de carbono como miembros del anillo incluyen el anillo de ciclopentano, el anillo de ciclohexano, el anillo de ciclooctano, el anillo de cicloheptano, el anillo de norbornano, el anillo de biclonoanano y el anillo de adamantano.

Ejemplos del anterior anillo policíclico condensado que tiene un anillo aromático o un anillo heteroaromático condensado al anterior anillo alifático incluyen el anillo de fenantreno.

10 Ejemplos del anterior heteroanillo que tiene de 3 a 20 átomos como miembros del anillo incluyen el anillo de dihidrotiofeno, el anillo de dihidrofurano, el anillo de tetrahidrofurano y el anillo de dihidropiridina.

Ejemplos del anterior anillo policíclico condensado que tiene un anillo aromático o un anillo heteroaromático condensado al anterior heteroanillo incluyen el anillo de dihidrobenzofurano y el anillo de dihidrobenzotiofeno.

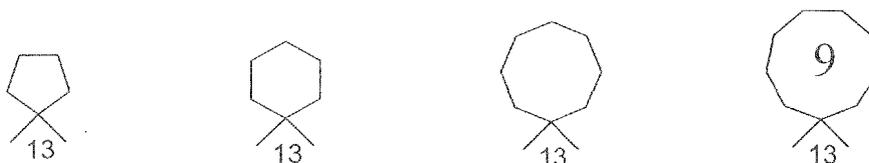
< R⁸ y R⁹ particularmente preferidos >

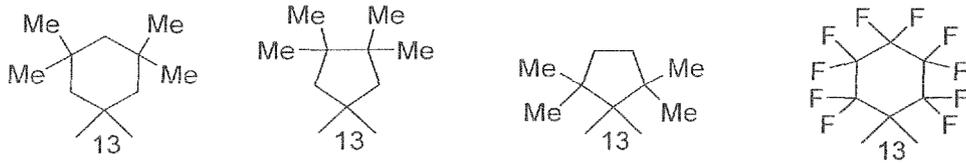
15 En la presente invención, los sustituyente R⁸ y R⁹ preferidos son cada uno un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo alcoxi o un sustituyente que forma un anillo junto con el átomo de carbono de la posición 13 unido al mismo. Un ejemplo del grupo alquilo es el grupo metilo y un ejemplo del grupo alcoxi es el grupo metoxi. Para aumentar la velocidad de decoloración y reducir la coloración inicial mediante termocromismo mientras se mantiene una alta densidad óptica del color y una alta característica de pico doble, de los anteriores sustituyentes preferidos, R⁸ y R⁹ son preferiblemente sustituyentes que forman un anillo junto con el átomo de carbono de la posición 13. En particular son preferiblemente sustituyentes que forman el anterior anillo alifático o el anterior anillo policíclico condensado que tiene un anillo aromático o un anillo heteroaromático condensado al anterior anillo alifático ya que la velocidad de decoloración en particular llega a ser alta. Son los de mayor preferencia los sustituyentes que forman el anterior anillo alifático ya que la velocidad de decoloración llega a ser la más alta y la coloración inicial mediante termocromismo se reduce.

25 El anillo alifático formado por R⁸ y R⁹ junto con el átomo de carbono de la posición 13 es en particular preferiblemente un anillo de hidrocarburo alifático que tiene de 3 a 20 átomos de carbono como miembros del anillo. Este anillo de hidrocarburo alifático puede tener al menos un sustituyente seleccionado de entre el grupo que consiste en un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 15 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, un grupo amino, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 11 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono y un átomo de halógeno. Tal anillo de hidrocarburo alifático sustituido se prefiere también. Los ejemplos del grupo alquilo, el grupo haloalquilo, el grupo cicloalquilo, el grupo alcoxi, el grupo amino, el grupo aralquilo, el grupo arilo y el átomo de halógeno son iguales que los enumerados previamente. Análogamente los grupos preferidos son iguales que los enumerados previamente.

35 Ejemplos adicionales más preferidos del anillo de hidrocarburo alifático incluyen anillos monocíclicos tal como el anillo de ciclopentano, el anillo de ciclohexano, el anillo de cicloheptano, el anillo de ciclooctano y el anillo de ciclonoanano, anillos bicíclicos tal como el anillo de norbornano y el anillo de biclonoanano, y anillos tricíclicos tal como el anillo de adamantano. Estos anillos que tienen al menos un grupo alquilo inferior que tiene 4 o menos átomos de carbono, tal como el grupo metilo, se prefieren también. De estos, los anillos monocíclicos exhiben un efecto particularmente excelente ya que la coloración inicial mediante termocromismo se reduce mientras se mantienen una alta densidad óptica del color, una alta característica de pico doble y una alta velocidad de decoloración.

45 En la presente invención, los ejemplos típicos de mayor preferencia del anillo formado por la unión de R⁸ y R⁹ junto con el átomo de carbono de la posición 13 unido al mismo incluyen anillos representados por las siguientes fórmulas. En las fórmulas siguientes, el átomo de carbono en una posición indicada con 13 es el átomo de carbono de la posición 13 de la estructura pirano anterior.

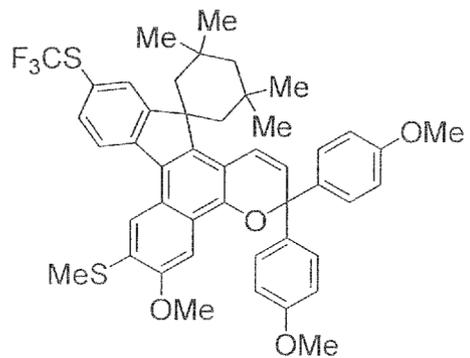
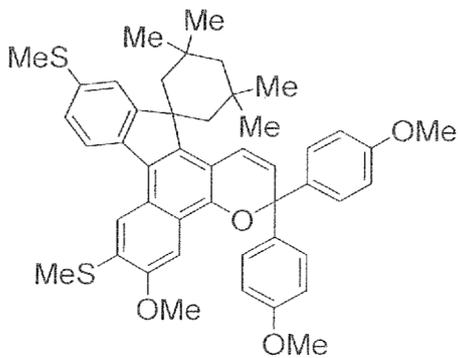
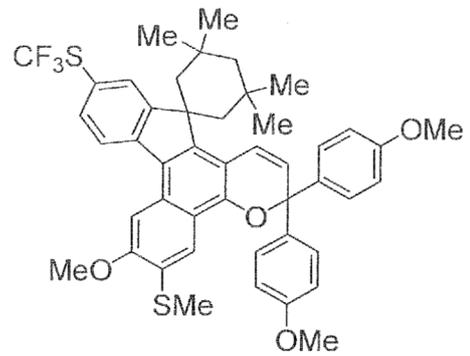
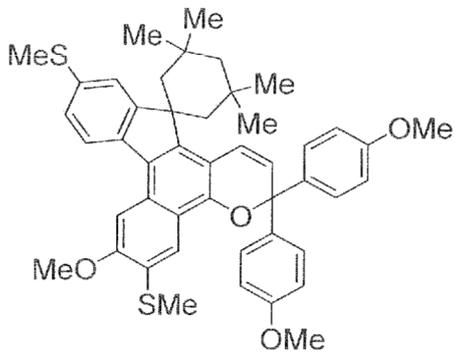
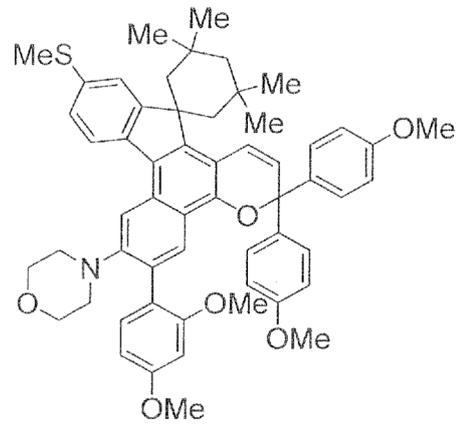
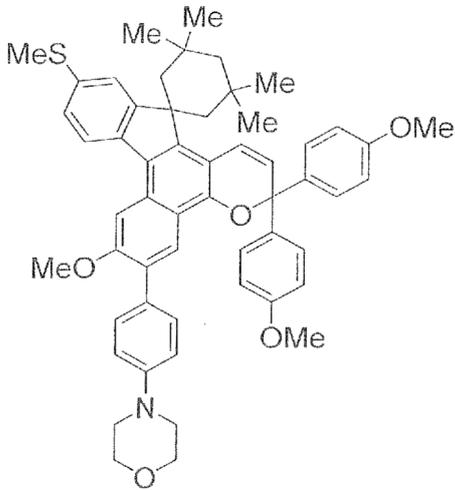




De los anteriores anillos monocíclicos, el anillo de ciclooctano, el anillo de cyclononano y el anillo de 3,3,5,5-tetrametilciclohexano son los de mayor preferencia.

<ejemplos particularmente preferidos del compuesto de cromeno>

- 5 Los ejemplos particularmente preferidos del compuesto de cromeno en la presente invención incluyen los siguientes compuestos.



10

(identificación del compuesto de cromeno)

El compuesto de cromeno de la presente invención existe generalmente en forma de un sólido o un líquido viscoso acromático, de color amarillo claro o verde claro, a temperatura normal y presión normal y se puede confirmar por los siguientes medios (1) a (3).

5 (1) Cuando se mide el espectro de resonancia magnética nuclear de protón (RMN ^1H) del compuesto de cromeno, los picos basados en un protón aromático y un protón de alqueno aparecen a un δ de aproximadamente 5,0 a 9,0 ppm y los picos basados en los picos de un grupo alquilo y un grupo alquileo aparecen a un δ de aproximadamente 1,0 a 4,0 ppm. Por comparación relativa de sus intensidades espectrales, se puede conocer el número de protones de los enlaces.

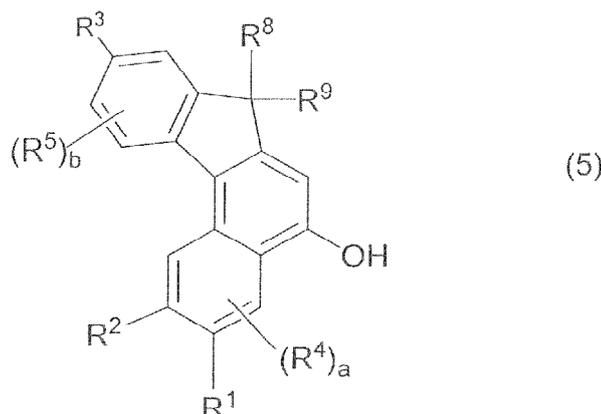
(2) La composición de un producto correspondiente se puede determinar mediante análisis elemental.

10 (3) Cuando se mide el espectro de resonancia magnética nuclear de ^{13}C (RMN ^{13}C) del compuesto de cromeno, un pico basado en el carbono de un grupo hidrocarburo aromático aparece a un δ de aproximadamente 110 a 160 ppm, los picos basados en los carbonos de un alqueno y un alquino aparecen a un δ de aproximadamente 80 a 140 ppm, y los picos basados en los carbonos de un grupo alquilo y un grupo alquileo aparecen a un δ de aproximadamente 20 a 80 ppm.

15 <producción del compuesto de cromeno>

El compuesto de cromeno de la presente invención se puede obtener mediante cualquier procedimiento de síntesis. Por ejemplo, el compuesto de cromeno representado por la anterior fórmula (2) se puede obtener ventajosamente mediante el procedimiento siguiente. En la descripción que sigue, los símbolos en las fórmulas siguientes son como se definen en las fórmulas anteriores a menos que se indique lo contrario.

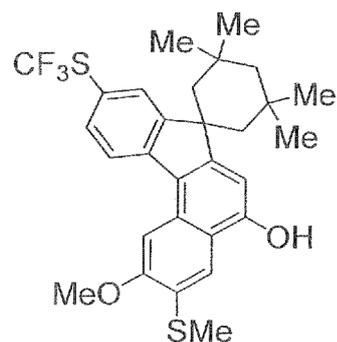
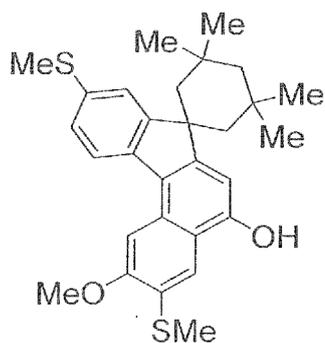
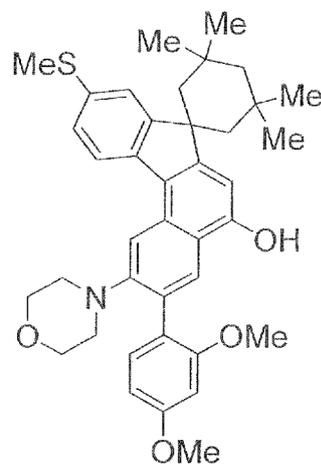
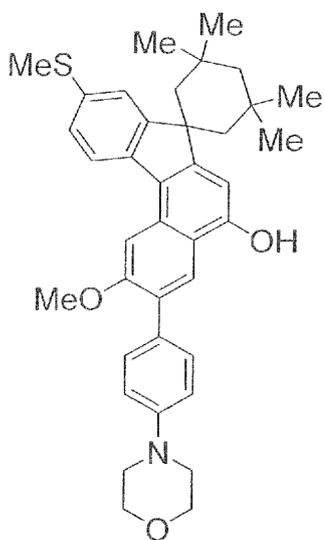
20 El compuesto de cromeno se puede obtener ventajosamente haciendo reaccionar un compuesto de naftol representado por la siguiente fórmula (5) con un compuesto de alcohol propargílico representado por la siguiente fórmula (6) en presencia de un catalizador ácido.



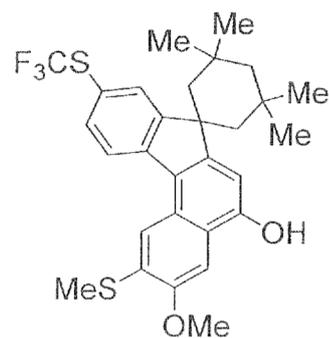
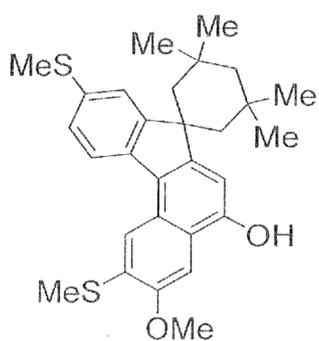
25 La relación de reacción del compuesto de naftol con respecto al compuesto de alcohol propargílico se selecciona preferiblemente de entre un intervalo de 1:10 a 10:1 (relación molar). Como catalizador ácido se usa el ácido sulfúrico, el ácido benzenosulfónico, el ácido p-toluensulfónico o la alúmina ácida. El catalizador ácido se usa preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 10 partes en peso basado en 100 partes en peso del total del compuesto de naftol y el compuesto de alcohol propargílico. La temperatura de reacción es preferiblemente de 0 a 200 °C. Un disolvente orgánico aprótico tal como la N-metilpirrolidona, la dimetil formamida, el tetrahidrofurano, el benceno o el tolueno se usa preferiblemente como disolvente. El procedimiento de purificación del producto obtenido mediante la reacción anterior no se limita de un modo particular. Por ejemplo, el producto obtenido se puede purificar llevando a cabo una purificación en columna de gel de sílice y recristalización posterior.

35 La presente invención proporciona el compuesto de naftol representado por la anterior fórmula (5) como un nuevo compuesto.

Los ejemplos preferidos del compuesto de naftol representados por la fórmula (5) incluyen los siguientes compuestos.



5



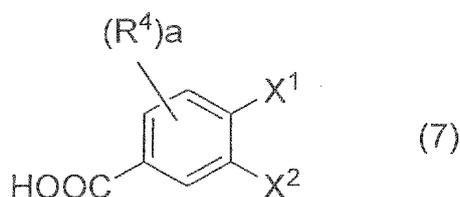
<procedimiento de síntesis del compuesto de naftol>

10 Habitualmente los compuestos de naftol se pueden sintetizar de acuerdo con los procedimientos de reacción descritos, por ejemplo, en artículos de investigación tales como el folleto de la patente internacional abierta al público WO01/60881 y el folleto de la patente internacional abierta al público WO05/028465.

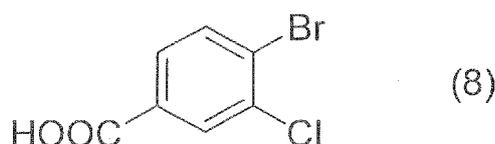
El compuesto de naftol representado por la anterior fórmula (5) en el que una combinación de R^1 y R^2 es (i) o (ii) se puede sintetizar como sigue, por ejemplo.

15 Para empezar, un ácido carboxílico representado por la siguiente fórmula (7) se puede adquirir en forma de producto comercial o se puede sintetizar basado en los siguientes documentos (R^4 y "a" son como se definen en la fórmula

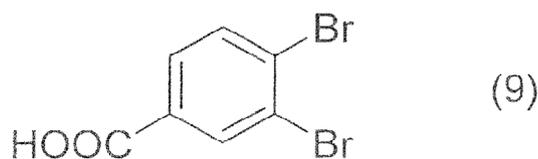
anterior (2). X^1 es un átomo de halógeno o igual que R^1 en la fórmula (2). X^2 es un átomo de halógeno o igual que R^2 en la fórmula (2).



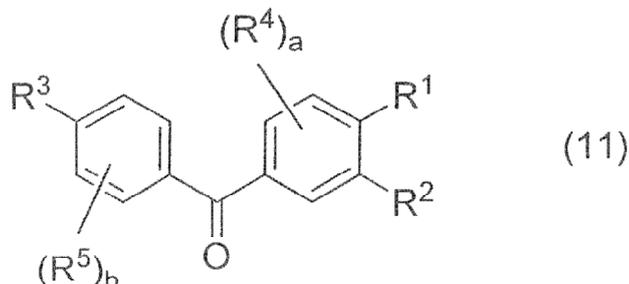
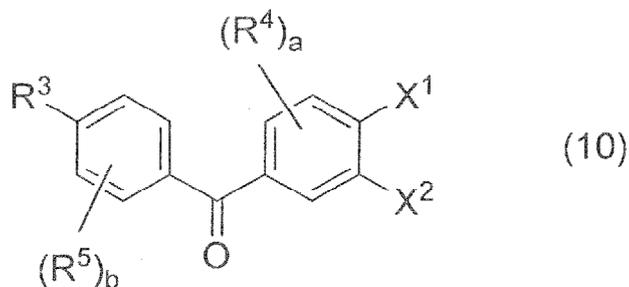
5 Por ejemplo, un ácido carboxílico representado por la siguiente fórmula (8) se puede adquirir en forma de producto comercial.



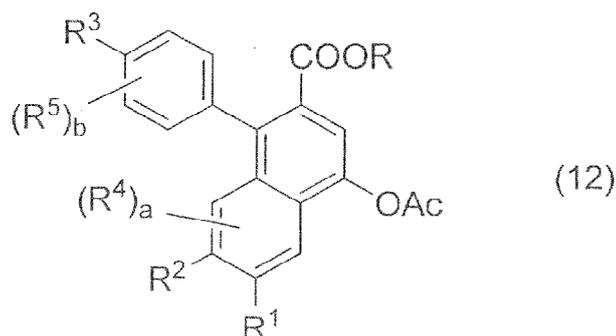
Por ejemplo, un ácido carboxílico representado por la siguiente fórmula (9) se pueden sintetizar de acuerdo con un procedimiento de reacción descrito en artículos de investigación tales como *Journal of the Chemical Society*. 20-27; 1927.



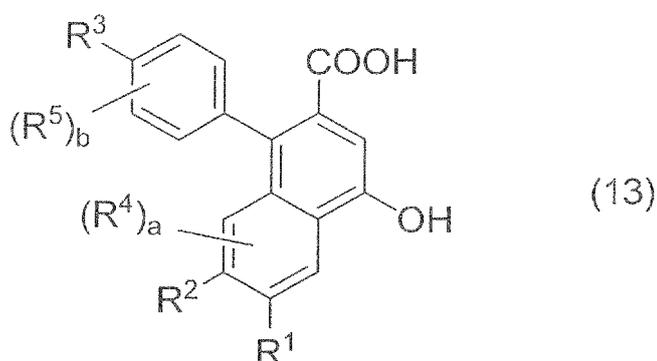
10 Un compuesto representado por la siguiente fórmula (10) (R^5 y "b" son como se definen en la fórmula anterior (2)) se obtiene haciendo reaccionar el compuesto (7) con cloruro de tionilo o cloruro de oxalilo para obtener el cloruro de ácido y haciendo reaccionar el cloruro de ácido con un reactivo de Grignard, y, entonces, cuando X^1 y X^2 son cada uno un átomo de cloro, un átomo de bromo o un átomo de yodo, se convierten en los R^1 y R^2 deseados usando una reacción de Suzuki-Miura o una reacción de acoplamiento cruzado de Buchwald-Hartwig para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (11).



20 Un compuesto representado por la siguiente fórmula (12) se obtiene sometiendo el compuesto anterior (11) a una reacción de Stobbe y a una reacción de ciclación.

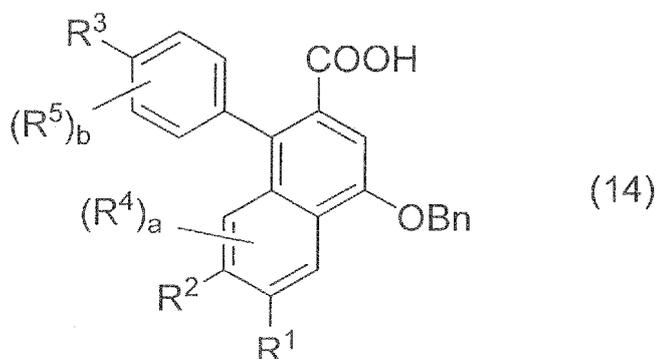


En el compuesto de fórmula (12), R es un grupo derivado de un compuesto diéster usado en la reacción de Stobbe. Después el compuesto (12) se hidroliza usando un álcali o un ácido para obtener un ácido carboxílico representado por la siguiente fórmula (13).



5

El ácido carboxílico se bencila usando una base tal como carbonato potásico y cloruro de bencilo y se hidroliza después usando un álcali o un ácido para obtener un ácido carboxílico protegido con bencilo representado por la siguiente fórmula (14). Bn en la fórmula (14) es un grupo bencilo.

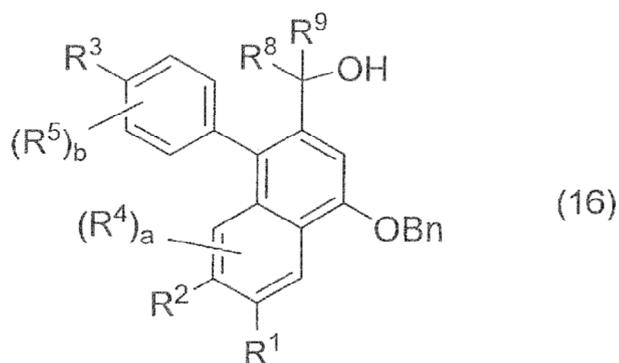


10 Este ácido carboxílico protegido con bencilo se convierte en una amina mediante un procedimiento tal como la transposición de Curtius, la transposición de Hofmann o la transposición de Lossen, y se prepara una sal de diazonio a partir de la amina mediante un procedimiento conocido *per se*. Esta sal de diazonio se convierte en un bromuro mediante una reacción de Sandmeyer o similar, y el bromuro obtenido se hace reaccionar con magnesio o litio para preparar un compuesto organometálico. Este compuesto organometálico se hace reaccionar con una cetona representada por la siguiente fórmula (15) a una temperatura de -80 a 70 °C en un disolvente orgánico durante un periodo de 10 minutos a 4 horas y después se lleva a cabo una reacción de desbencilación usando hidrógeno y paladio sobre carbono para obtener un alcohol representado por la siguiente fórmula (16).

15



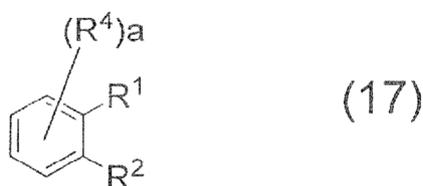
(R⁸ y R⁹ son como se definen en la fórmula anterior (2).)



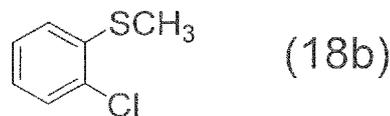
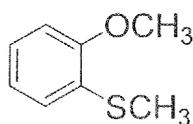
Este alcohol se somete a una reacción de Friedel-Crafts a una temperatura de 10 a 120 °C durante un periodo de 10 minutos a 2 horas en condiciones ácidas a neutras de forma que se sintetice el compuesto de naftol de la anterior fórmula (5) de interés. En la reacción anterior, la relación de reacción del anterior compuesto organometálico con respecto a la cetona representada por la anterior fórmula (15) se selecciona preferiblemente de un intervalo de 1:10 a 10:1 (relación molar). La temperatura de reacción es preferiblemente de -80 a 70 °C. Se usa preferiblemente como disolvente un disolvente orgánico aprótico tal como el dietil éter, el tetrahidrofurano, el benceno o el tolueno. La reacción de Friedel-Crafts del alcohol de la anterior fórmula (16) en condiciones ácidas a neutras se lleva a cabo preferiblemente usando un catalizador ácido tal como el ácido acético, el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico, el ácido bencenosulfónico, el ácido p-toluensulfónico o la alúmina ácida. El catalizador ácido se usa preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 10 partes en peso basado en 100 partes en peso del alcohol de la anterior fórmula (16). Para esta reacción, se usa un disolvente orgánico aprótico tal como el tetrahidrofurano, el benceno o el tolueno. Un compuesto de naftol representado por la anterior fórmula (5) se sintetiza mediante esta reacción.

Cuando una combinación de R^1 y R^2 es uno cualquiera de (iii) a (v), por ejemplo, se puede sintetizar un compuesto de benzofenona representado por la anterior fórmula (11) como sigue.

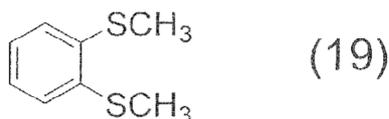
Para empezar, un compuesto de benceno representado por la siguiente fórmula (17) se puede adquirir en forma de producto comercial o se puede sintetizar basado en los siguientes documentos (R^1 , R^2 , R^4 y "a" son como se definen en la fórmula anterior (2)).



Por ejemplo, los compuestos de benceno representados por las siguientes fórmulas (18a) y (18b) se pueden adquirir en forma de productos comerciales.



Por ejemplo, un compuesto de benceno representado por la siguiente fórmula (19) se puede sintetizar de acuerdo con un procedimiento de reacción descrito en artículos de investigación tales como *Organometallics*. 8.(5),1303-1308; 1989.



El compuesto de benzofenona representado por la anterior fórmula (11) (R^3 , R^5 y "b" son como se definen en la fórmula anterior (2)) se obtiene haciendo reaccionar el compuesto (17) con un cloruro de ácido.

Para determinar las posiciones de R^1 y R^2 en el compuesto de naftol obtenido de fórmula (5), se ajustan preferiblemente los tipos de los sustituyentes en la fórmula (17) y el grado de capacidad de donar electrones de cada sustituyente. Por ejemplo, cuando el mismo sustituyente que contiene azufre se usa como R^1 y R^2 , se debe usar el compuesto de benceno representado por la fórmula (19), cuando la capacidad de donar electrones de R^1 se hace mayor que la capacidad de donar electrones de R^2 , se debe usar el compuesto de benceno representado por la

fórmula (18a), y cuando la capacidad de donar electrones de R^1 se hace menor que la capacidad de donar electrones de R^2 , se debe usar el compuesto de benceno representado por la fórmula (18b) en primer lugar para producir el compuesto representado por la fórmula (11) y después el átomo de cloro se debe convertir en el R^2 deseado usando una reacción de acoplamiento cruzado de Buchwald-Hartwig tras la etapa de producción del compuesto de fórmula (11).

El compuesto de naftol representado por la anterior fórmula (5) se pueden sintetizar aplicando las etapas tras la anterior reacción de Stobbe usando el compuesto de benzofenona obtenido como se ha descrito anteriormente.

El compuesto de alcohol propargílico representado por la anterior fórmula (6) se puede sintetizar fácilmente haciendo reaccionar un compuesto de cetona correspondiente a la anterior fórmula (6) con un compuesto de acetileno metálico tal como el acetiluro de litio.

El compuesto de cromeno de la presente invención que se sintetiza como se ha descrito anteriormente se disuelve bien en un disolvente orgánico general tal como el tolueno, el cloroformo o el tetrahidrofurano. Cuando el compuesto de cromeno representado por la fórmula (1) anterior se disuelve en tal disolvente, la solución obtenida es generalmente casi acromática y transparente y tiene una excelente función fotocromica que desarrolla un color rápidamente cuando se expone a la luz del sol o a radiación ultravioleta y que vuelve de modo reversible a su estado acromático original rápidamente al bloquear la luz.

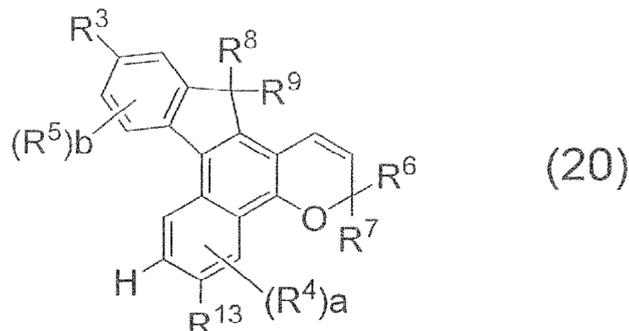
(combinación con otro compuesto fotocromico)

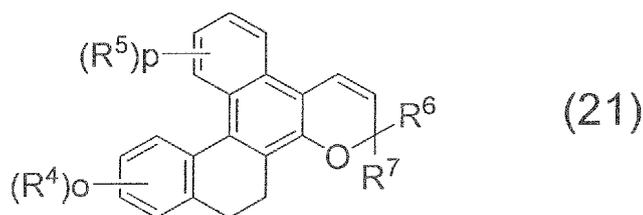
Si bien el compuesto de cromeno de la presente invención desarrolla un color de un tono neutro por sí mismo, se puede usar en combinación con otro compuesto fotocromico para obtener los diversos colores requeridos para una lente fotocromica. Se puede usar cualquier compuesto conocido como compuesto fotocromico para ser combinado con el mismo. Ejemplos del compuesto fotocromico incluyen la fulgida, la fulgimida, la espirooxazina y el cromeno. De estos, se prefiere particularmente un compuesto de cromeno porque puede mantener un color uniformemente en el momento del desarrollo del color y la decoloración, puede suprimir un cambio de color en el momento del desarrollo del color debido al deterioro de las propiedades fotocromicas y, además, puede reducir la coloración inicial.

Es decir, combinando el compuesto de cromeno de la presente invención con otro compuesto de cromeno que tiene una alta densidad óptica del color, una alta velocidad de decoloración y una baja coloración inicial como el compuesto de cromeno anterior, se puede obtener una composición fotocromica que mantiene un color uniformemente en el momento del desarrollo del color y la decoloración y proporciona una alta transparencia.

Para proporcionar una alta transparencia, el compuesto de cromeno con el que se va a combinar tiene preferiblemente una transmitancia mediante termocromismo del 75 % o más y un final de absorción de la curva de absorción ultravioleta de 380 a 430 nm. Además, se prefiere particularmente un compuesto de cromeno que tiene una transmitancia mediante termocromismo del 85 % o más y un final de absorción de la curva de absorción ultravioleta de 380 a 420 nm, siendo el de mayor preferencia un compuesto de cromeno que tiene una transmitancia mediante termocromismo del 88 % o más y un final de absorción de la curva de absorción ultravioleta de 380 a 410 nm. La transmitancia mediante termocromismo y el final de absorción de la curva de absorción ultravioleta son valores medidos mediante procedimientos descritos en los ejemplos que siguen.

Ejemplos del compuesto preferido de cromeno con el que se va a combinar incluyen los compuestos de cromeno representados por las siguientes fórmulas (20) y (21).





En la fórmula anterior (20), R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , "a" y "b" son como se definen en la fórmula anterior (2), y R^{13} es un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unido a un átomo de carbono unido al mismo mediante el átomo de nitrógeno, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo formilo, un grupo hidroxicarbonilo, un grupo alquilcarbonilo, un grupo alcoxicarbonilo, un átomo de halógeno, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi, un grupo ariloxi o un grupo arilo. Ejemplos específicos del compuesto de cromeno de la anterior fórmula (20) incluyen los compuestos descritos en el folleto de la patente internacional abierta al público WO2001/60811.

En la fórmula anterior (21), R^4 , R^5 , R^6 y R^7 son como se definen en la fórmula anterior (2), y "o" y "p" son cada uno de modo independiente un número entero de 0 a 4. Ejemplos específicos del compuesto de cromeno de la anterior fórmula (21) incluyen los compuestos descritos en el folleto de la patente internacional abierta al público WO2009/136668.

Para obtener una composición fotocromica que comprende el compuesto de cromeno de la presente invención y otro compuesto de cromeno, la relación de estos compuestos de cromeno se puede determinar adecuadamente de acuerdo con el color deseado. En este caso, la cantidad del compuesto de cromeno de la presente invención o del otro compuesto de cromeno es preferiblemente de 0,001 a 10 partes en masa basado en 100 partes en masa del total de todos los monómeros polimerizables. Indicado más específicamente, en el caso de una película fina tal como una película de recubrimiento, por ejemplo, una película fina que tiene un espesor de aproximadamente 100 μm , se debe llevar a cabo un control del color usando de 0,001 a 5,0 partes en masa del compuesto de cromeno de la presente invención y de 0,001 a 5,0 partes en masa del otro compuesto de cromeno basado en 100 partes en masa de la película de recubrimiento o el total de todos los monómeros polimerizables que proporcionan la película de recubrimiento. En el caso de un material curado grueso, por ejemplo, un material curado que tienen un espesor de 1 mm o más, se debe llevar a cabo un control del color usando de 0,001 a 0,5 partes en masa del compuesto de cromeno de la presente invención y de 0,001 a 0,5 partes en masa del otro compuesto de cromeno basado en 100 partes en masa del material curado grueso o el total de todos los monómeros polimerizables que proporcionan el material curado grueso.

(estabilizador con el que se va a combinar)

Si bien el compuesto de cromeno de la presente invención tiene una alta durabilidad como tal, su durabilidad se puede mejorar adicionalmente usando los siguientes absorbentes de ultravioleta, estabilizadores ópticos o antioxidantes. Como absorbente de ultravioleta se puede usar absorbentes de ultravioleta conocidos tales como compuestos de benzofenona, compuestos de benzotriazol, compuestos de cianoacrilato, compuestos de triazina y compuestos de benzoato. Son particularmente preferidos los compuestos de cianoacrilato y los compuestos de benzofenona. Cuando el absorbente de ultravioleta anterior se usa en una cantidad de 0,001 a 5 partes en masa basado en 100 partes en masa del total de todos los monómeros polimerizables que incluyen el compuesto de cromeno de la presente invención, exhibe un efecto. Se pueden usar como estabilizadores ópticos aminas impedidas conocidas, y como antioxidantes fenoles impedidos conocidos. Cuando el estabilizador óptico y el antioxidante anteriores se usan cada uno en una cantidad de 0,01 a 10 partes en masa basado en 100 partes en masa del total de todos los monómeros polimerizables que incluyen el compuesto de cromeno de la presente invención, exhiben un efecto.

(uso del compuesto de cromeno)

Una composición fotocromica que comprende el compuesto de cromeno de la presente invención y el compuesto de cromeno representado por la fórmula (1), (20) o (21) anteriores exhibe las mismas propiedades fotocromicas incluso en una matriz polimérica sólida. La matriz polimérica sólida no se limita de un modo particular si el compuesto de cromeno de la presente invención se puede dispersar uniformemente en la misma. Ejemplos del compuesto polimérico ópticamente preferido para la matriz polimérica sólida incluyen resinas termoplásticas tales como el poliácrlato de metilo, el poliácrlato de etilo, el polimetacrilato de metilo, el polimetacrilato de etilo, el poliestireno, el poliácrlonitrilo, el alcohol polivinílico, la poliácrlamida, el poli(metacrilato de 2-hidroxi etilo), el poldimetilsiloxano y el policarbonato.

La composición fotocromática que comprende el compuesto de cromeno de la presente invención y el compuesto de cromeno representado por la fórmula (1), (20) o (21) anteriores se puede mezclar con monómeros polimerizables antes de la polimerización para obtener una composición fotocromática curable que después se polimeriza y se cura para obtener una composición fotocromática. Es decir, una composición fotocromática curable que comprende la composición fotocromática de la presente invención y monómeros polimerizables se puede polimerizar y curar para obtener un material curado que contiene la composición fotocromática uniformemente dispersada en el mismo.

Se prefiere una composición fotocromática curable que se prepara mezclando una composición fotocromática que comprende el compuesto de cromeno representado por la fórmula (1), (20) o (21) anteriores con los siguientes monómeros polimerizables (A1), (A2) y (A3) y que proporciona un material curado que tienen una dureza en la escala L de Rockwell de 60 o más porque exhibe excelentes propiedades fotocromáticas tal como una alta densidad óptica del color y una alta velocidad de decoloración y obtiene excelentes propiedades de sustrato tal como una alta dureza y una alta resistencia térmica:

(A1) un monómero polimerizable que tiene una dureza en la escala L de Rockwell de un polímero obtenido mediante homopolimerización del mismo de 40 o menos,

(A2) un monómero polimerizable por radicales trifuncional o más que tiene una dureza en la escala L de Rockwell de un polímero obtenido mediante homopolimerización del mismo de 60 o más, y

(A3) un monómero polimerizable por radicales bifuncional que tienen una dureza en la escala L de Rockwell de un polímero obtenido mediante homopolimerización del mismo de 60 o más.

Ejemplos del componente (A1) incluyen compuestos de acrilato y compuestos de metacrilato tales como el acrilato de glicidilo, el metacrilato de glicidilo, el acrilato de β -metilglicidilo, el bisfenol A-monoglicidil éter-metacrilato, el metacrilato de 4-glicidiloxi, el metacrilato de 3-(glicidil-2-oxietoxi)-2-hidroxiopropilo, el acrilato de 3-(glicidiloxi-1-isopropiloxi)-2-hidroxiopropilo y el acrilato de 3-glicidiloxi-2-hidroxiopropiloxi)-2-hidroxiopropilo, y compuestos de polialquilen glicol tales como el diacrilato de polietilen glicol. Ejemplos del componente (A2) incluyen compuestos de poli(acrilato) y poli(metacrilato) tales como el trimetacrilato de trimetilolpropano, acrilatos de uretano tal como el tetrametacrilato de uretano oligomérico, y acrilatos de poliéster tal como el hexaacrilato de poliéster oligomérico. Ejemplos del componente (A3) incluyen compuestos de poli(acrilato) y poli(metacrilato) tal como el diacrilato de etilen glicol, el dimetacrilato de dietilen glicol, el dimetacrilato de trietilen glicol, el dimetacrilato de tetraetilen glicol, el dimetacrilato de etilen glicol bisglicidilo, el dimetacrilato de bisfenol A, el 2,2-bis(4-metacriloxiloxietoxifenil)propano y el 2,2-bis(3,5-dibromo-4-metacriloxiloxietoxifenil)propano, todos los cuales son monómeros polimerizables descritos en el folleto de la patente internacional abierta al público WO2001/05854. La expresión "dureza en la escala L de Rockwell" significa la dureza medida de acuerdo con la norma JIS-B7726, y se puede juzgar fácilmente si se satisface o no la anterior condición de dureza midiendo el homopolímero de cada monómero.

Los copolímeros obtenidos mediante copolimerización de los anteriores monómeros polimerizables con monómeros monofuncionales polimerizables se pueden usar también como la anterior matriz polimérica. Los monómeros monofuncionales polimerizables incluyen ácidos carboxílicos insaturados tales como el ácido acrílico, el ácido metacrílico y el anhídrido maleico; compuestos de polialilo tales como el ftalato de dialilo, el tereftalato de dialilo, el isoftalato de dialilo, el tartrato de dialilo, el epoxisuccinato de dialilo, el fumarato de dialilo, el clorodato de dialilo, el hexaftalato de dialilo, el carbonato de dialilo, el diglicol carbonato de alilo y el carbonato de trimetilolpropano trialilo; compuestos de polio(acrilato) y polio(metacrilato) tales como el 1,2-bis(metacrililoil)etano, el bis(2-acrililoil)éter y el 1,4-bis(metacrililoil-metil)benzeno; compuestos de acrilato y metacrilato tales como el acrilato de metilo, el metacrilato de metilo, el metacrilato de bencilo, el metacrilato de fenilo y el metacrilato de 2-hidroxietilo; compuestos de fumarato tal como el fumarato de dietilo y el fumarato de difenilo; compuestos de tioacrilato y tiometacrilato tales como el tioacrilato de metilo, el tioacrilato de bencilo y el tiometacrilato de bencilo; y compuestos de vinilo tales como el estireno, el cloroestireno, el metil estireno, el vinil naftaleno, el dímero de α -metilestireno y bromoestireno. Se pueden usar solos o como una combinación de dos o más, y la cantidad de cada uno de los monómeros se puede determinar adecuadamente de acuerdo con el propósito de su uso.

El procedimiento de dispersión del compuesto de cromeno de la presente invención en la anterior matriz polimérica sólida no se limita de un modo particular, y se pueden emplear procedimientos usados habitualmente. Los procedimientos incluyen uno en el que la resina termoplástica anterior y el compuesto de cromeno se amasan conjuntamente mientras se funden para dispersar el compuesto de cromeno en la resina, uno en el que el compuesto de cromeno se disuelve en los anteriores monómeros polimerizables y se añade un catalizador de polimerización para polimerizar los monómeros polimerizables mediante calentamiento o luz de forma que se disperse el compuesto de cromeno en la resina, y uno en el que las superficies de la resina termoplástica anterior y la resina termoestable anterior se tifen con el compuesto de cromeno para dispersar el compuesto de cromeno en las resinas.

(otras aplicaciones del compuesto de cromeno de la presente invención)

El compuesto de cromeno de la presente invención se puede usar ampliamente en materiales fotocromáticos tales como materiales de registro como sustitutos de los materiales fotosensibles de haluro de plata, materiales de copia,

materiales fotosensibles de impresión, materiales de registro para tubos de rayos catódicos, materiales fotosensibles para láseres y materiales fotosensibles para holografía. El material fotocromático que comprende el compuesto de cromeno de la presente invención se puede usar como material de una lente fotocromática, material de filtro óptico, material de visualización, material para actinómetros y ornamentos

- 5 Por ejemplo, cuando el compuesto de cromeno de la presente invención se usa en una lente fotocromática, se puede emplear un procedimiento en el que se obtiene un rendimiento de control de la luz uniforme, por ejemplo, un procedimiento en el que una película polimérica que contiene el material fotocromático de la presente invención uniformemente dispersado en el mismo se intercala entre las lentes, un procedimiento en el que el compuesto de cromeno de la presente invención se dispersa en los anteriores monómeros polimerizables y los monómeros polimerizables se polimerizan mediante una técnica predeterminada, o un procedimiento en el que el compuesto de cromeno de la presente invención se disuelve, por ejemplo, en aceite de silicona, la solución resultante se impregna en la superficie de una lente a una temperatura de 150 a 200 °C durante 10 a 60 minutos, y la superficie se recubre después con una sustancia curable para obtener una lente fotocromática. Además, también se puede emplear un procedimiento en el que la película polimérica anterior se forma sobre la superficie de la lente y la superficie se recubre con una sustancia curable para obtener una lente fotocromática.

Asimismo, un agente de recubrimiento compuesto por una composición de polimerización curable que comprende el compuesto de cromeno de la presente invención se puede aplicar a la superficie de un sustrato de lente y se puede curar. En este punto, el sustrato de lente se puede someter a un tratamiento superficial con una solución alcalina o a un tratamiento de plasma con antelación, y se puede aplicar además una imprimación para mejorar la adhesión entre el sustrato y la película de recubrimiento (llevando a cabo o no llevando a cabo el tratamiento superficial anterior).

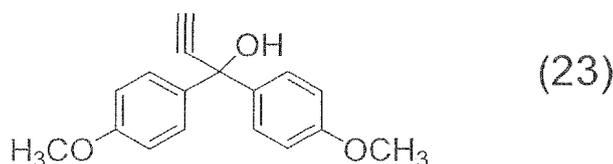
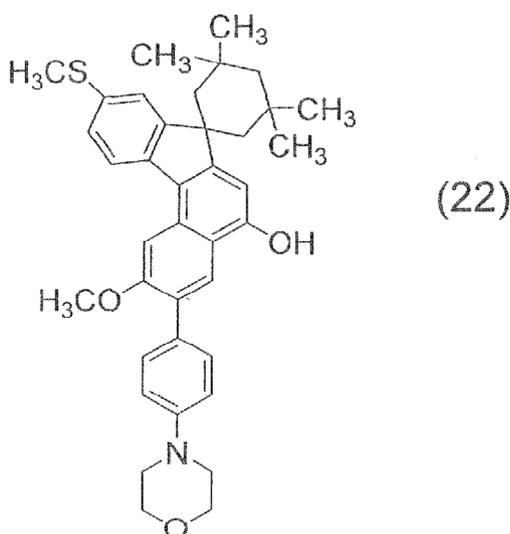
Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan con el fin de ilustrar adicionalmente la presente invención pero no deben considerarse limitantes de ningún modo.

- 25 (síntesis del compuesto de cromeno)

Ejemplo 1

Se disolvieron 1,20 g (2,0 mmol) de un compuesto de naftol representado por la siguiente fórmula (22) y 0,80 g (3,0 mmol) de un compuesto de alcohol propargílico representado por la siguiente fórmula (23) en 70 ml de tolueno, se añadieron después 0,022 g de ácido p-toluensulfónico a la solución resultante, y la mezcla obtenida se agitó a reflujo calentando durante 1 hora.

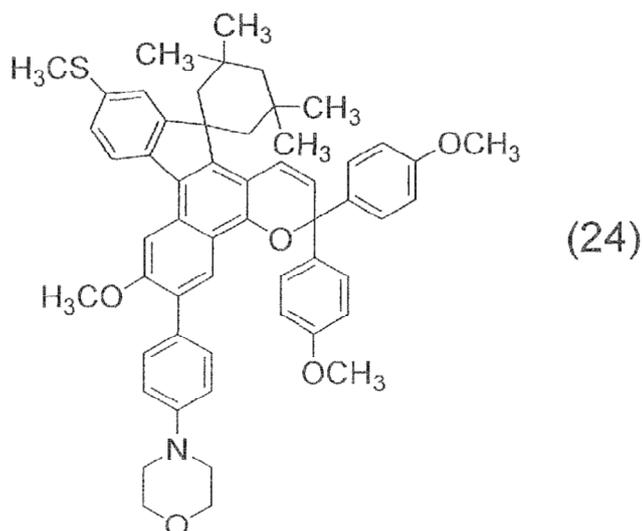


Tras la reacción, el disolvente se eliminó, y el producto obtenido se purificó sobre gel de sílice mediante cromatografía para obtener 1,35 g de un producto en polvo blanco. El rendimiento fue del 80 %.

Los valores del análisis elemental de este producto eran: 78,22 % de C, 6,72 % de H, 1,55 % de N y 3,75 % de S, los cuales eran casi iguales a los valores calculados de $C_{52}H_{52}O_6$ (C: 78,26 %, H: 6,81 %, N: 1,66 %, O: 9,48 %, S: 3,80 %)

Cuando se midió el espectro de resonancia magnética nuclear de protón del producto, mostró picos de 18H basados en el protón del metilo y el protón del metileno de un anillo de tetrametilciclohexano a un δ de aproximadamente 1,0 a 3,0 ppm, picos de 20H basados en el protón del metilo de un grupo metoxi, el protón del metilo de un grupo metililo y el protón del etileno de un grupo morfolino a un δ de aproximadamente 2,3 a 5,0 ppm y picos de 19H basados en un protón aromático y un protón de alqueno a un δ de aproximadamente 5,6 a 9,0 ppm. Además, cuando se midió el espectro de resonancia magnética nuclear de ^{13}C , mostró un pico basado en el carbono de un anillo aromático a un δ de aproximadamente 110 a 160 ppm, un pico basado en el carbono de un alqueno a un δ de aproximadamente 80 a 140 ppm y un pico basado en el carbono de un alquilo a un δ de aproximadamente 20 a 60 ppm.

A partir de los resultados anteriores se confirmó que el producto aislado era un compuesto representado por la siguiente fórmula (24).



(síntesis del compuesto de cromeno)

Ejemplos 2 a 16

Los compuestos de cromeno mostrados en las Tablas 1 a 5 se sintetizaron del mismo modo que en el Ejemplo 1. Cuando las estructuras de los productos obtenidos se analizaron usando los mismos medios de confirmación de la estructura del Ejemplo 1, se confirmó que eran los compuestos representados por las fórmulas estructurales mostradas en las Tablas 1 a 5. La Tabla 6 muestra los valores del análisis elemental, los valores calculados obtenidos a partir de las fórmulas estructurales y los espectros de $RMN-^1H$ característicos de estos compuestos.

Tabla 1

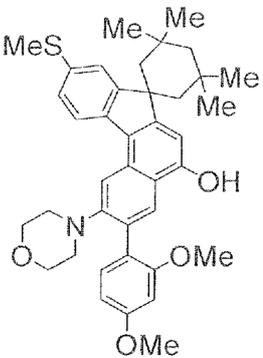
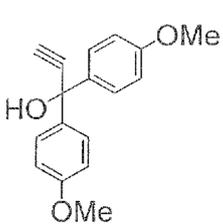
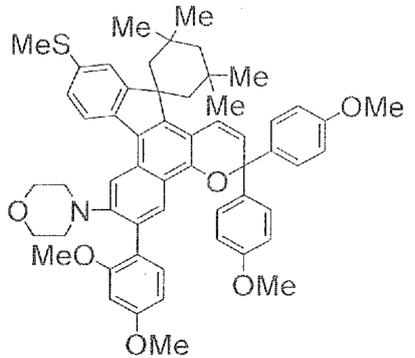
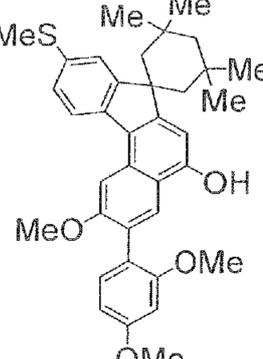
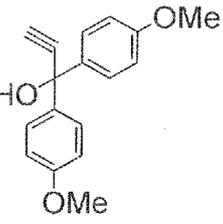
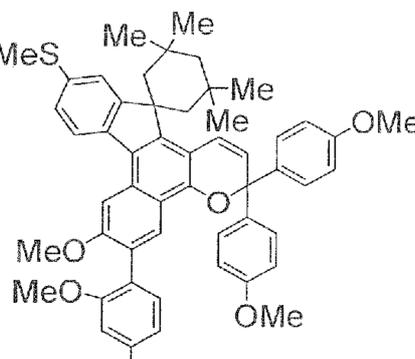
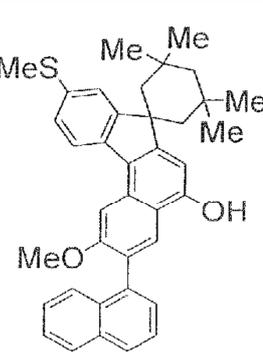
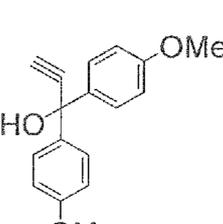
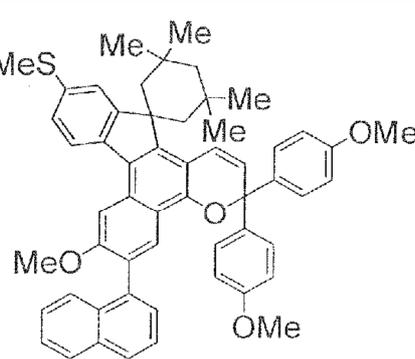
Ej. Nº	Materia prima		Producto	Rdto. (%)
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
2				77
3				75
4				70

Tabla 2

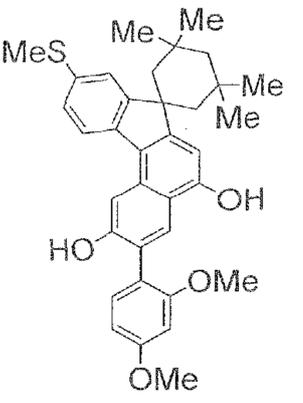
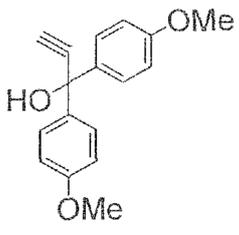
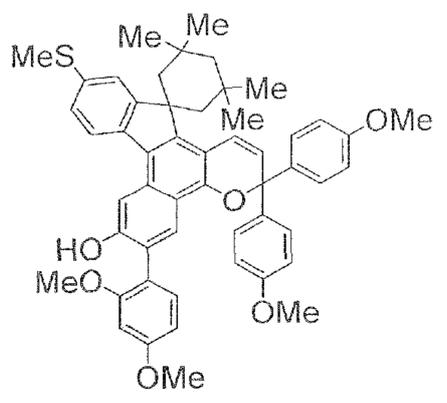
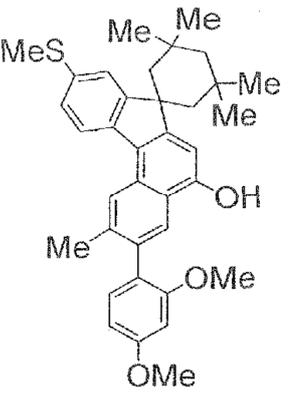
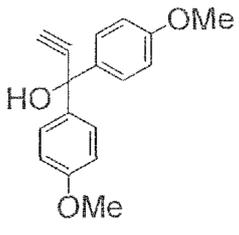
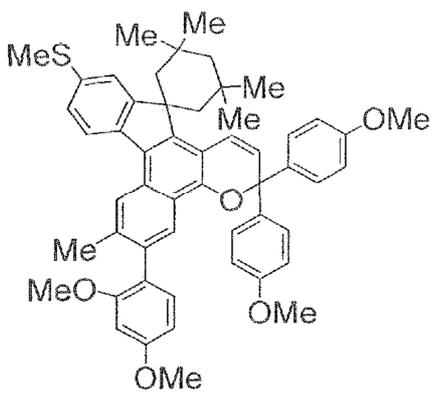
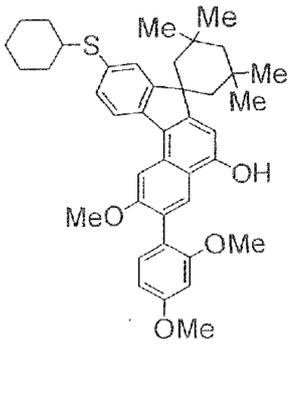
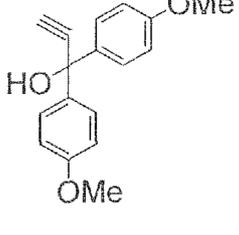
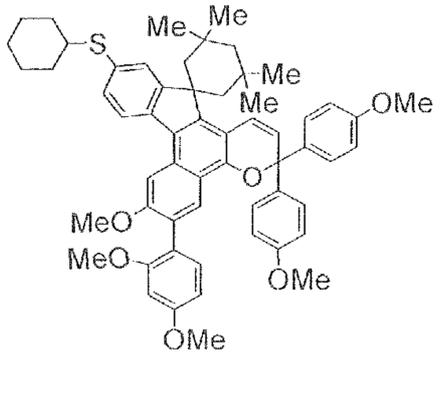
Ej. Nº	Materia prima		Producto	Rdto. (%)
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
5				73
6				74
7				68

Tabla 3

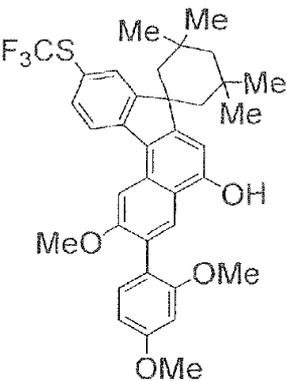
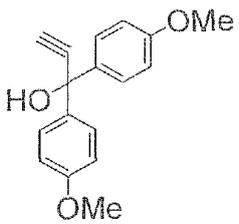
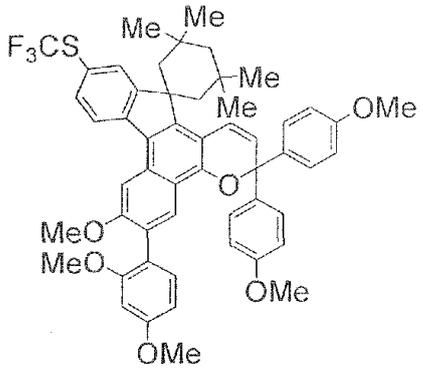
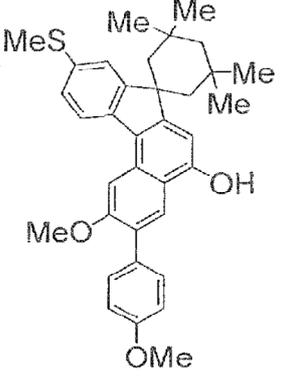
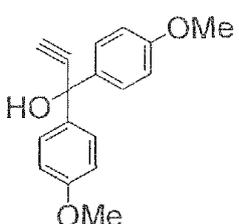
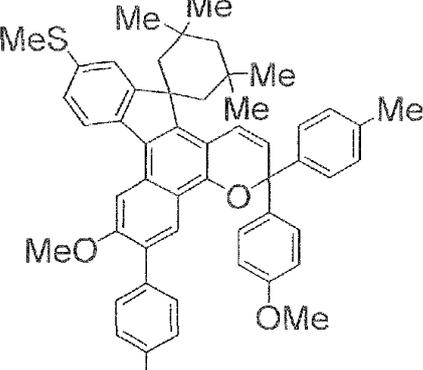
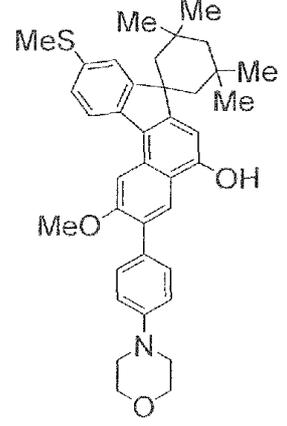
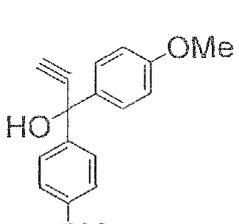
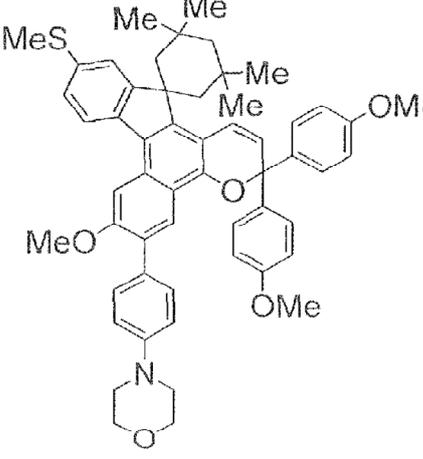
Ej. Nº	Materia prima		Producto	Rcto. (%)
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
8				71
9				68
10				66

Tabla 4

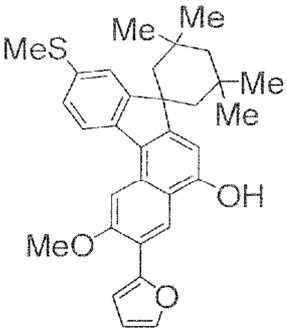
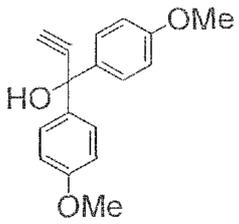
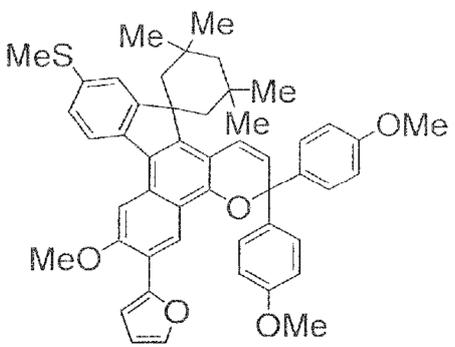
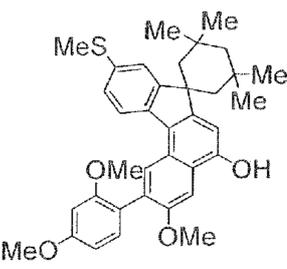
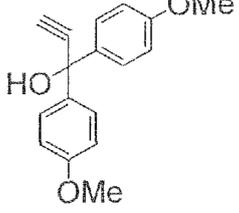
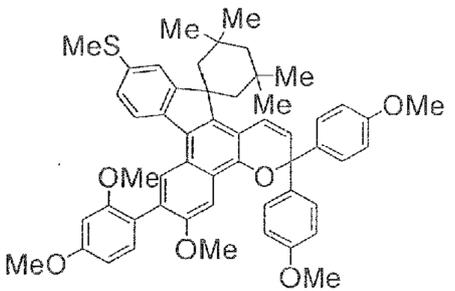
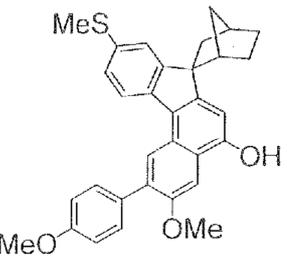
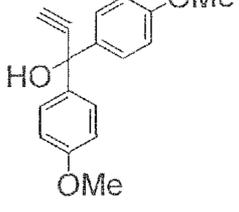
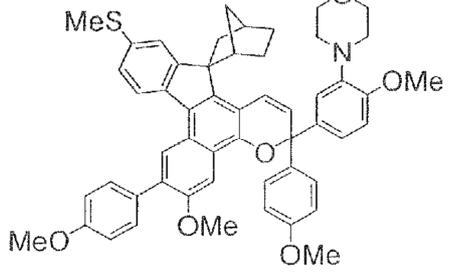
Ej. N°	Materia prima		Producto	Rdto. (%)
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargilico		
11				61
12				72
13				66

Tabla 5

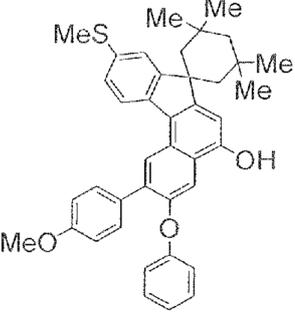
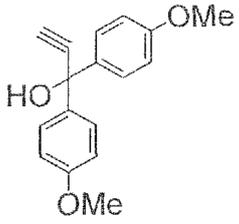
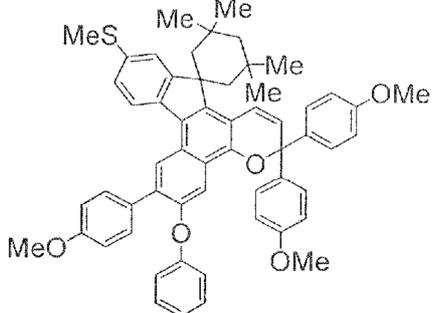
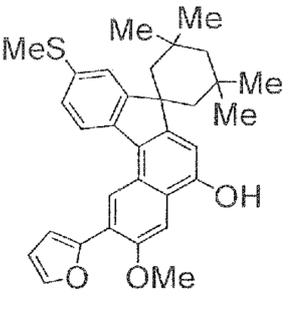
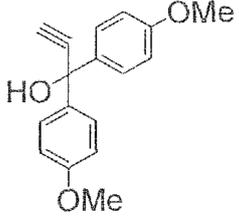
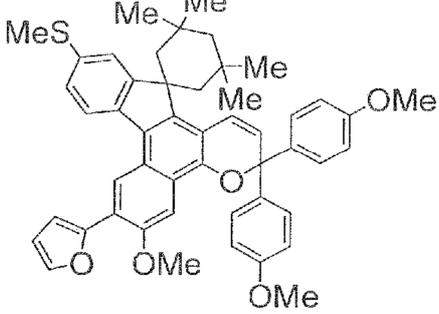
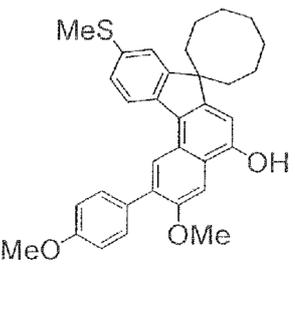
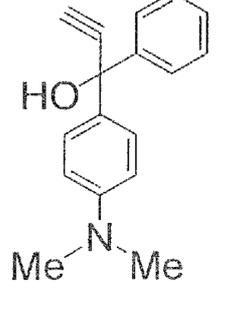
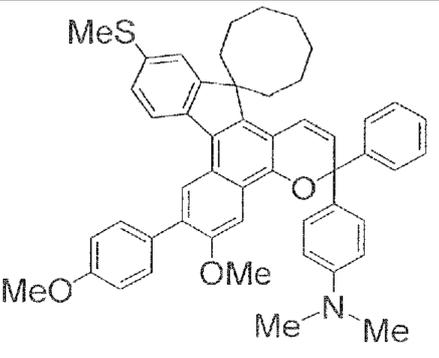
Ej. Nº	Materia prima		Producto	Rdto. (%)
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargilico		
14				68
15				60
16				64

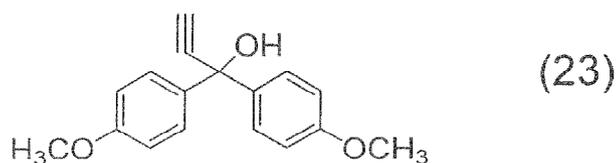
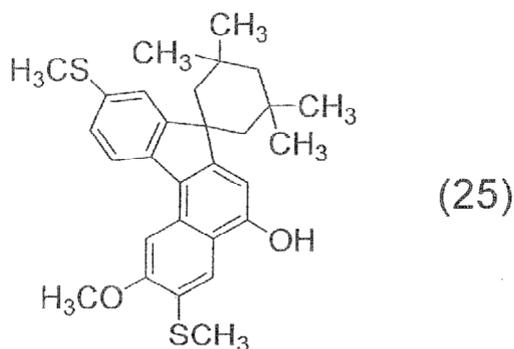
Tabla 6

Ejemplo Nº	Valores del análisis elemental								RMN- ¹ H (RMN)
	Valores experimentales				Valores calculados				
	C	H	N	S	C	H	N	S	
2	76,93	6,91		3,65	76,94	6,80		3,67	δ 5,0-9,0 18H δ 0,5-4,5 41H
3	77,71	6,73		3,99	77,72	6,65		3,91	δ 5,0-9,0 18H δ 0,5-4,5 36H
4	81,60	6,55		3,99	81,65	6,48		3,96	δ 5,0-9,0 22H δ 0,5-4,5 30H
5	77,60	6,47		4,00	77,58	6,51		3,98	δ 5,0-9,0 19H δ 0,5-4,5 33H
6	79,30	6,82		4,02	79,27	6,78		3,99	δ 5,0-9,0 18H δ 0,5-4,5 36H
7	78,55	7,00		3,67	78,52	7,04		3,61	δ 5,0-9,0 18H δ 0,5-4,5 44H
8	72,99	5,78		3,91	72,91	5,89		3,67	δ 5,0-9,0 18H δ 0,5-4,5 33H
9	80,81	6,77		3,91	80,79	6,78		4,15	δ 5,0-9,0 19H δ 0,5-4,5 33H
10	78,46	6,74	1,69	3,90	78,26	6,81	1,66	3,80	δ 5,0-9,0 19H δ 0,5-4,5 38H
11	78,57	6,32		4,38	78,58	6,46		4,28	δ 5,0-9,0 18H δ 0,5-4,5 30H
12	77,76	6,65		3,98	77,72	6,65		3,91	δ 5,0-9,0 18H δ 0,5-4,5 36H
13	76,81	6,03	1,70	3,89	76,69	6,19	1,69	3,86	δ 5,0-9,0 18H δ 0,5-4,5 33H
14	80,49	6,44		3,75	80,44	6,40		3,77	δ 5,0-9,0 24H δ 0,5-4,5 30H
15	78,50	6,37		4,11	78,58	6,46		4,28	δ 5,0-9,0 18H δ 0,5-4,5 30H
16	78,50	6,37		4,11	78,58	6,46		4,28	δ 5,0-9,0 20H δ 0,5-4,5 29H

(síntesis del compuesto de cromeno)

Ejemplo 17

- 5 Se disolvieron 1,0 g (2,1 mmol) del siguiente el compuesto de naftol (25) y 0,80 g (3,0 mmol) del anterior compuesto de alcohol propargílico (23) en 70 ml de tolueno, se añadieron 0,022 g de ácido p-toluensulfónico después a la solución resultante, y la mezcla obtenida se agitó a reflujo calentando durante 1 hora.



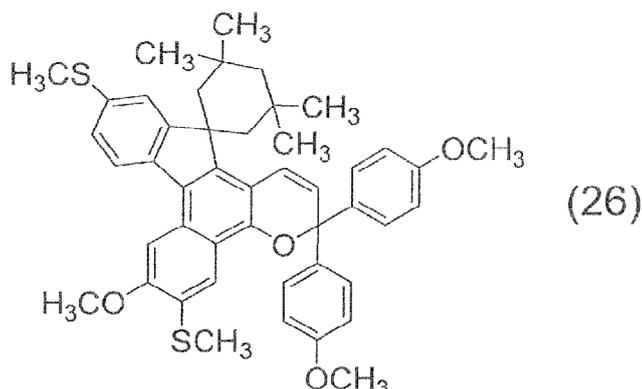
5 Tras la reacción, el disolvente se eliminó, y el producto obtenido se purificó sobre gel de sílice mediante cromatografía para obtener 1,1 g de un producto en polvo blanco. El rendimiento fue del 72 %.

Los valores del análisis elemental de este producto eran 75,68 % de C, 6,70 % de H y 8,93 % de S, los cuales eran casi iguales a los valores calculados de $C_{45}H_{46}O_4S$ (C: 75,79 %, H: 6,64 %, S: 8,80 %)

10 Cuando se midió el espectro de resonancia magnética nuclear de protón del producto, mostró picos de 18H basados en el protón del metilo y el protón del metileno de un anillo de tetrametilciclohexano a un δ de aproximadamente 1,0 a 3,0 ppm, picos de 15H basados en el protón del metilo de un grupo metilitio y el protón del metilo de un grupo metoxi a un δ de aproximadamente 2,3 a 4,0 ppm y picos de 16H basados en un protón aromático y un protón de alqueno a un δ de aproximadamente 5,6 a 9,0 ppm.

15 Además, cuando se midió el espectro de resonancia magnética nuclear de ^{13}C , mostró un pico basado en el carbono de un anillo aromático a un δ de aproximadamente 110 a 160 ppm, un pico basado en el carbono de un alqueno a un δ de aproximadamente 80 a 140 ppm y un pico basado en el carbono de un alquilo a un δ de aproximadamente 20 a 60 ppm.

A partir de los resultados anteriores se confirmó que el producto aislado era un compuesto representado por la siguiente fórmula (26).



20 (síntesis del compuesto de cromeno)

Ejemplos 18 a 32

25 Los compuestos de cromeno mostrados en las Tablas 7 a 11 se sintetizaron del mismo modo que en el Ejemplo 17. Cuando las estructuras de los productos obtenidos se analizaron usando los mismos medios de confirmación de la estructura del Ejemplo 1, se confirmó que eran compuestos representados por las fórmulas estructurales mostradas en las Tablas 7 a 11. La Tabla 12 muestra los valores del análisis elemental, los valores calculados obtenidos a partir de las fórmulas estructurales y los espectros de RMN- 1H característicos de estos compuestos.

Tabla 7

Ej. N°	Materia prima		Producto	Rdto. (%)
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargilico		
18				75
19				77
20				73

Tabla 8

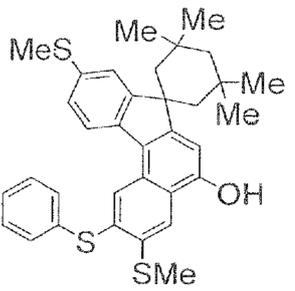
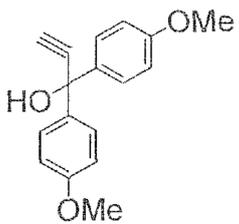
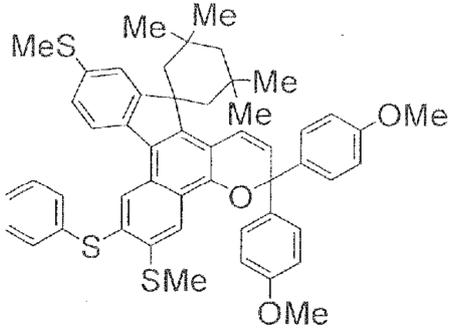
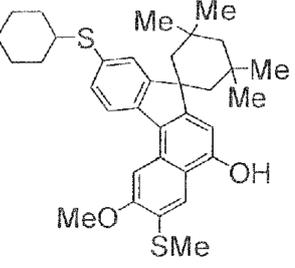
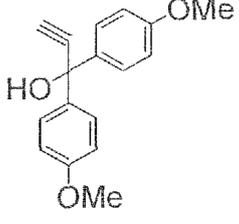
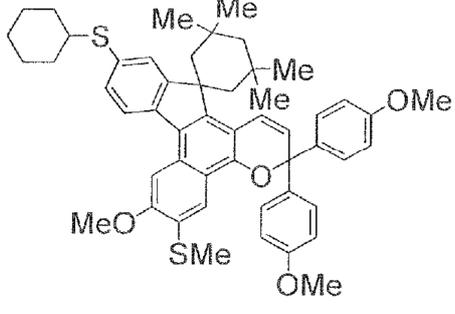
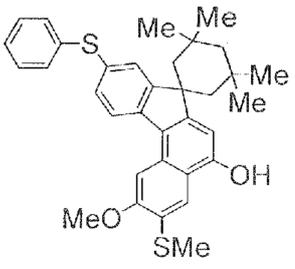
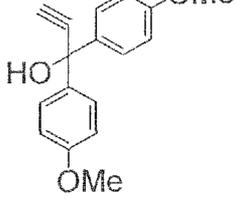
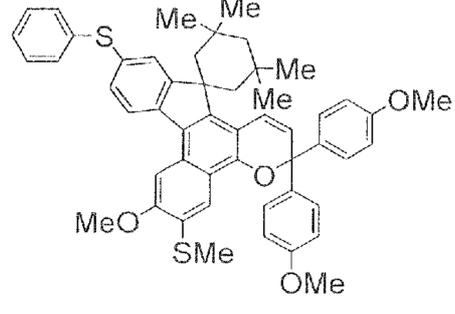
Ej. Nº	Materia prima		Producto	Rdto. (%)
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
21				68
22				67
23				69

Tabla 9

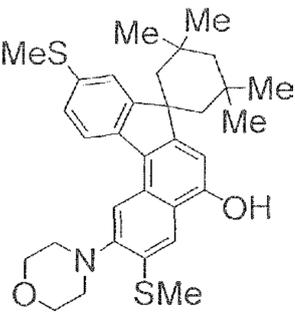
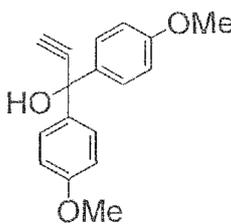
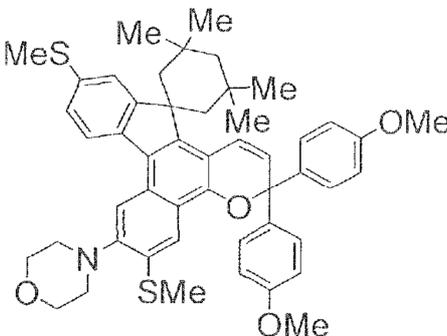
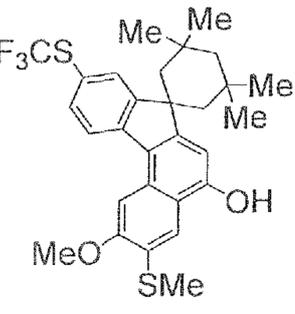
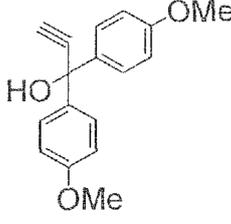
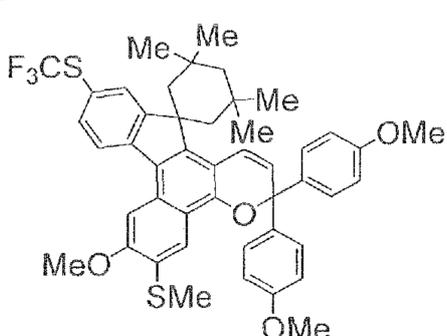
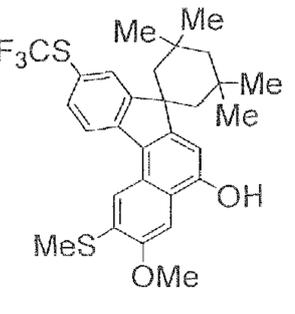
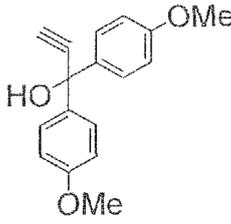
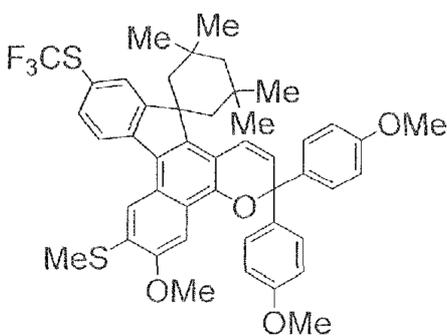
Ej. Nº	Materia prima		Producto	Rdto. (%)
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
24				64
25				61
26				64

Tabla 10

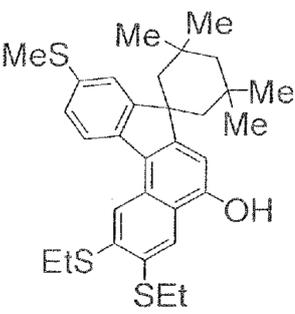
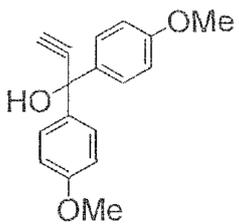
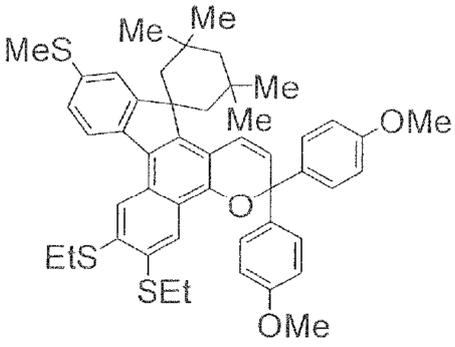
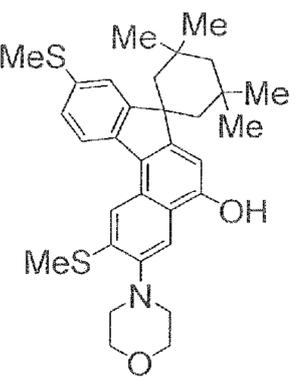
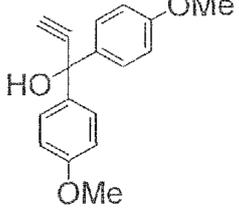
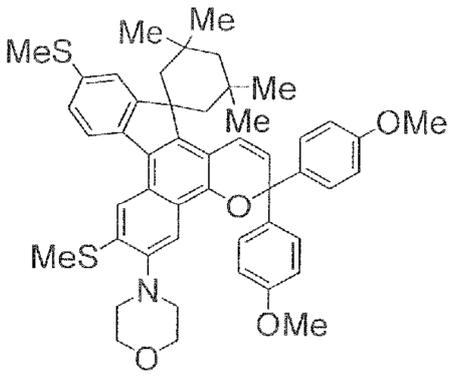
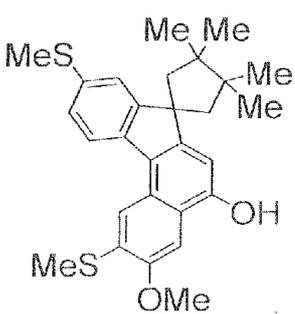
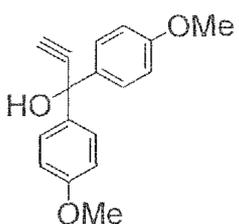
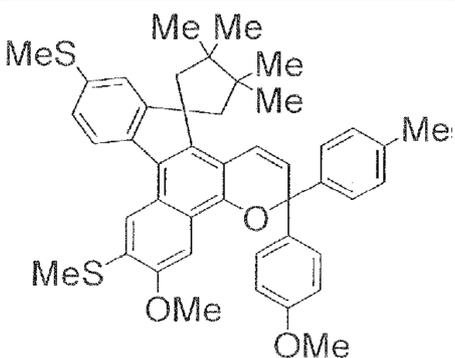
Ej. N°	Materia prima		Producto	Rdto. (%)
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
27				66
28				62
29				74

Tabla 11

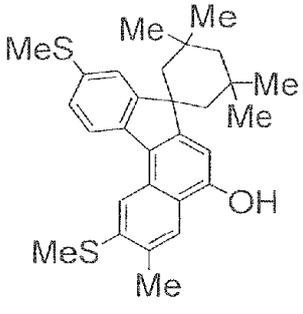
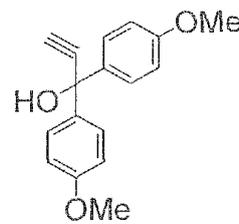
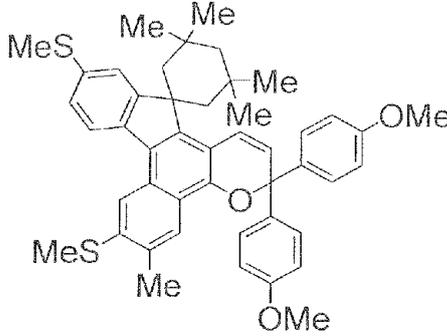
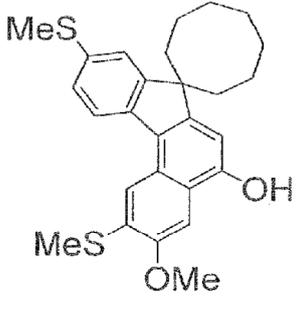
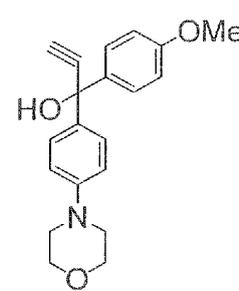
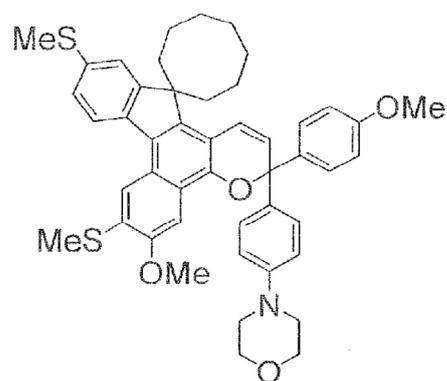
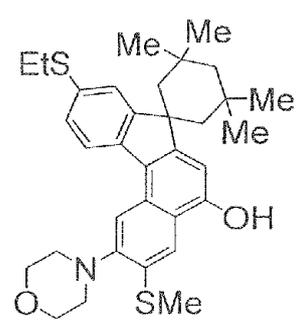
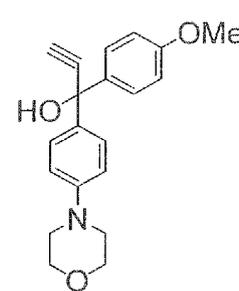
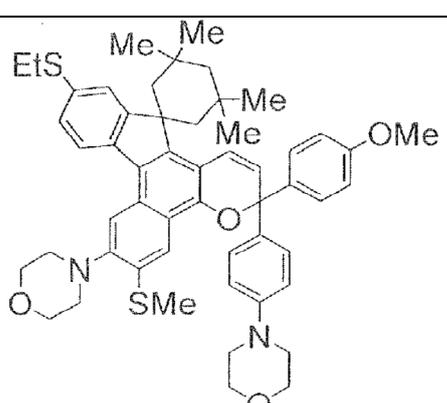
Ej. Nº	Materia prima		Producto	Rcto. (%)
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
30				72
31				70
32				63

Tabla 12

Ejemplo Nº	Valores del análisis elemental								RMN- ¹ H (RMN)
	Valores experimentales				Valores calculados				
	C	H	N	S	C	H	N	S	
18	74,21	6,55		12,79	74,15	6,49		12,91	δ 5,0-9,0 15H δ 0,5-4,5 33H
19	75,84	6,52		8,93	75,79	6,64		8,80	δ 5,0-9,0 15H δ 0,5-4,5 31H
20	75,35	6,92		11,84	75,33	6,94		11,83	δ 5,0-9,0 15H δ 0,5-4,5 41H
21	75,88	6,22		11,94	75,89	6,24		11,92	δ 5,0-9,0 20H δ 0,5-4,5 30H
22	76,88	7,03		8,05	76,85	7,08		8,05	δ 5,0-9,0 15H δ 0,5-4,5 41H
23	77,44	6,38		8,13	77,43	6,37		8,11	δ 5,0-9,0 20H δ 0,5-4,5 30H
24	75,11	6,69	1,82	8,20	75,06	6,81	1,79	8,18	δ 5,0-9,0 15H δ 0,5-4,5 38H
25	76,69	5,81		8,23	76,85	5,79		8,19	δ 5,0-9,0 15H δ 0,5-4,5 30H
26	76,91	5,89		8,21	76,85	5,79		8,19	δ 5,0-9,0 15H δ 0,5-4,5 30H
27	74,72	6,61		12,28	74,57	6,78		12,44	δ 5,0-9,0 15H δ 0,5-4,5 37H
28	74,94	6,68	1,91	8,18	75,06	6,81	1,79	8,18	δ 5,0-9,0 15H δ 0,5-4,5 38H
29	77,22	6,63		9,07	77,32	6,63		9,17	δ 5,0-9,0 15H δ 0,5-4,5 31H
30	77,44	6,87		8,99	77,49	6,79		8,99	δ 5,0-9,0 15H δ 0,5-4,5 33H
31	74,57	6,64	1,78	8,48	74,67	6,53	1,85	8,48	δ 5,0-9,0 15H δ 0,5-4,5 34H
32	74,74	7,09	3,43	7,68	74,61	7,09	3,28	7,52	δ 5,0-9,0 15H δ 0,5-4,5 45H

Me en las fórmulas químicas en este texto denota un grupo metilo y Et denota un grupo etilo.

(uso del compuesto de cromeno)

5 Ejemplos 33 a 64

(evaluación de las propiedades físicas de la lente plástica fotocromica fabricada mediante un procedimiento de recubrimiento)

El compuesto de cromeno obtenido en el Ejemplo 1 se mezcló con un iniciador de fotopolimerización y monómeros polimerizables, la mezcla resultante se aplicó a la superficie de un sustrato de lente, y se aplicó luz ultravioleta para

10

En cuanto a la composición fotocromática curable, se usó una mezcla de 50 partes en masa de 2,2-bis(4-metacrililoiloxipentaetoxifenil)propano, 10 partes en masa de diacrilato de polietilen glicol (peso molecular promedio de 532), 10 partes en masa de trimetacrilato de trimetilolpropano, 10 partes en masa de hexaacrilato de poliéster oligomérico (EB-1830 de Daicel UCB Co., Ltd.) y 10 partes en masa de metacrilato de glicidilo como monómeros polimerizables por radicales. Después se añadió 1 parte en masa del compuesto de cromeno obtenido en el Ejemplo 1 y se mezcló completamente con 90 partes en masa de la mezcla de estos monómeros polimerizables por radicales, se añadieron 0,3 partes en masa de CG1800 {una mezcla de 1-hidroxiciclohexilfenil cetona y óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina (relación en peso de 3:1)} como iniciador de fotopolimerización, 5 partes en masa de sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo) y 3 partes en masa de etilenbis(oxietilen)bis[3-(5-terc-butil-4-hidroxi-m-tolil)propionato] como estabilizador, 7 partes en masa de γ -metacrililoiloxipropil trimetoxisilano como agente de acoplamiento de silano y 3 partes en masa de N-metildietanolamina y se mezcló completamente con la mezcla anterior para obtener una composición fotocromática curable.

Seguidamente, aproximadamente 2 g de la composición fotocromática curable obtenida mediante el procedimiento anterior se aplicaron a la superficie de un sustrato de lente (CR39: lente plástica de resina alílica; índice de refracción de 1,50) usando el dispositivo de recubrimiento por rotación 1H-DX2 de MIKASA Co., Ltd. Esta lente recubierta se irradió con la luz de una lámpara de haluro metálico que tenía una salida de 120 mW/cm² en una atmósfera de gas nitrógeno durante 3 minutos para fabricar un artículo óptico (lente plástica fotocromática) que se recubrió con una película polimérica curada que contenía el compuesto de cromeno dispersado en el mismo (espesor de la película polimérica: 40 μ m).

Se evaluaron las siguientes propiedades fotocromáticas de la lente plástica fotocromática obtenida. Los resultados obtenidos usando el compuesto de cromeno del Ejemplo 1 se muestran en la Tabla 13.

[1] Longitud de onda de absorción máxima (λ_{\max}): Esta es la longitud de onda de absorción máxima tras el desarrollo del color obtenido mediante el espectrofotómetro (MCPD3000 fotodetector multicanal instantáneo) de Otsuka Electronics Co., Ltd. y se usa como índice del color en el momento de desarrollo del color. La longitud de onda de absorción máxima está relacionada con el color en el momento de desarrollo del color.

[2] Densidad óptica del color (A_0): Esta es la diferencia entre la absorbancia $\{\epsilon(120)\}$ después de 120 segundos de exposición a la anterior longitud de onda de absorción máxima y la absorbancia $\epsilon(0)$ sin exposición y se usa como índice de la densidad óptica del color. Se puede decir que cuanto mayor es este valor, mejores son las propiedades fotocromáticas.

[3] Característica de pico doble (A_V/A_B): Esta es la relación de la densidad óptica del color (A_V : valor de λ_{\max}) en el intervalo del amarillo (que tiene una longitud de onda de absorción máxima de 430 a 530 nm) y la densidad óptica del color (A_B : valor de λ_{\max}) en el intervalo del azul (que tiene una longitud de onda de absorción máxima de 550 a 650 nm) y se usa como índice de la característica de pico doble. Cuando la característica de pico doble es 0,8, o más, a menos de 1,1, se obtiene un color gris y cuando la característica de pico doble es de 1,1 a 2,0, a se obtiene un color marrón.

[4] Periodo de decoloración media [$\tau_{1/2}$ (seg)]: Este es el tiempo requerido para la reducción de la absorbancia a la anterior longitud de onda de absorción máxima de una muestra a 1/2 de $\{\epsilon(120) - \epsilon(0)\}$ cuando se detiene la exposición después de 120 segundos de exposición y se usa como índice de la velocidad de decoloración. Cuanto más corto es este tiempo, mayor es la velocidad de decoloración.

[5] Final de absorción $\{\lambda_0\}$: Después de haber obtenido la lente plástica fotocromática en las condiciones anteriores se usa como muestra y se mantiene en la oscuridad durante un día, se mide la transmitancia de luz ultravioleta (T%) de la muestra de 300 a 800 nm con un espectrofotómetro ultravioleta visible (UV-2550 de Shimadzu Corporation) a temperatura ambiente. Se dibuja una línea tangente sobre la curva de absorción de luz ultravioleta obtenida para asegurar que la transmitancia (T%) de la curva de absorción de luz ultravioleta pasa por un punto del 50 % de modo que se obtenga una longitud de onda de absorción a la cual la transmitancia (T%) de la línea tangente se convierte en 0 como final de absorción (final de absorción del espectro de luz ultravioleta) y se usa como índice de la coloración inicial. Por ejemplo, en un artículo óptico tal como una lente para gafas, cuanto menor es este valor, más débil es la coloración inicial y mayor es la transparencia sin exposición.

[6] Termocromismo $\{T_0\}$: La lente plástica fotocromática obtenida en las condiciones anteriores se usa como muestra y se mide la transmitancia (T%) de la muestra de 300 a 800 nm con un espectrofotómetro ultravioleta visible (UV-2550 de Shimadzu Corporation) a temperatura ambiente. Esta es una transmitancia a una longitud de onda a la cual la transmitancia de 430 a 650 nm se convierte en mínima y se usa como índice de la coloración inicial. Cuanto mayor es este valor, más débil es la coloración inicial y mayor es la transparencia sin exposición.

[7] Tasa residual ($A_{50}/A_0 \times 100$): Se realiza un ensayo de estimulación del deterioro sobre la lente plástica fotocromática obtenida usando el medidor meteorológico de xenón X25 de Suga Test Instruments Co., Ltd. durante 50 horas. Después de esto, la anterior densidad óptica del color se evalúa antes y después del ensayo midiendo la densidad óptica del color (A_0) antes del ensayo y la densidad óptica del color (A_{50}) después del ensayo a fin de

obtener la relación (A_{50}/A_0) de estos valores como la tasa residual que se usa como índice de la durabilidad del desarrollo de color. Cuanto mayor es la tasa residual, mayor es la durabilidad del desarrollo de color.

5 [8] Sensibilidad de desarrollo del color [$\epsilon(10)/\epsilon(120)$]: La lente plástica fotocromática obtenida en las condiciones anteriores se usa como muestra para calcular la relación de la densidad óptica del color después de 120 segundos de exposición $\{\epsilon(120)\}$ y la densidad óptica del color después de 10 segundos de exposición $\{\epsilon(10)\}$ como índice de la sensibilidad de desarrollo del color. Cuanto mayor es este valor, más intenso es el color que desarrolla la lente plástica fotocromática en un período más corto de tiempo de exposición.

10 [9] Densidad óptica del color de luz visible [A_0']: La lente plástica fotocromática obtenida en las condiciones anteriores se usa como muestra. Esta es la diferencia entre la absorbancia $\{\epsilon(120)'\}$ a la anterior longitud de onda máxima después de 120 segundos de exposición a la luz que pasa a través de un filtro de pantalla ultravioleta (L39 de HOYA Corporation) y la absorbancia $\epsilon(0)'$ sin exposición y se usa como índice de la sensibilidad a la luz visible. Cuanto mayor es este valor, mayor es la sensibilidad a la luz solar. Se obtuvieron lentes plásticas fotocromáticas y se evaluaron sus propiedades características del mismo modo descrito anteriormente con la excepción de que se usaron los compuestos de cromeno obtenidos en los Ejemplos 2 a 32. Los resultados se muestran en las Tablas 13 a 14. En la Tablas 13 y 14, los compuestos N° 1 a 32 se corresponden con los compuestos de cromeno obtenidos en los Ejemplos N° 1 a 32, respectivamente. Por ejemplo, el compuesto de cromeno obtenido en el Ejemplo 1 se representa como el compuesto N° 1.

15

Tabla 13

Ejemplo N°	Compuesto de cromo N° *	λ max	Densidad óptica del color	Característica de pico doble	Periodo de decoloración media	Coloración inicial (final de absorción)
		(nm)	A_o	A_{ψ}/A_B	$\frac{1}{2}$ (seg)	(nm)
33	1	460	0,67	1,31	67	409
		578	0,51		67	
34	2	471	0,89	1,46	90	415
		581	0,61		90	
35	3	458	0,64	1,28	68	407
		579	0,50		69	
36	4	456	0,57	1,12	57	413
		575	0,51		57	
37	5	466	0,69	1,35	97	415
		574	0,51		97	
38	6	444	0,69	1,01	51	412
		581	0,68		51	
39	7	456	0,56	1,12	60	406
		575	0,50		60	
40	8	455	0,59	1,34	55	415
		573	0,44		55	
41	9	449	0,83	1,30	81	406
		567	0,64		81	
42	10	467	0,71	1,27	73	410
		584	0,56		73	
43	11	454	0,63	1,13	65	408
		572	0,56		65	
44	12	460	0,60	1,03	70	425
		570	0,58		70	
45	13	458	0,56	1,22	71	426
		572	0,46		71	
46	14	465	0,66	1,08	77	430
		575	0,61		77	
47	15	466	0,60	1,02	61	424
		579	0,59		61	
48	16	479	0,75	1,00	94	426
		588	0,75		94	

* Los compuestos de cromo N° 1 a 16 se corresponden con los Ejemplos 1 a 16, respectivamente

Tabla 13 (Continuación)

Ejemplo N°	Coloración inicial (termocromismo)	Velocidad residual	Sensibilidad de desarrollo del color	Densidad óptica del color de luz visible
	%	$(A_{50} / A_0) \times 100$ (%)	$\epsilon (10) / \epsilon (120)$	A_0
33	89	92	0,29	0,40
	89	92		0,31
34	85	88	0,31	0,58
	84	89		0,40
35	84	93	0,29	0,40
	84	93		0,31
36	90	91	0,31	0,37
	90	91		0,33
37	83	80	0,29	0,46
	83	80		0,34
38	90	91	0,32	0,43
	90	91		0,42
39	90	93	0,26	0,34
	90	93		0,31
40	87	89	0,31	0,38
	87	89		0,28
41	82	85	0,29	0,50
	82	85		0,38
42	83	92	0,34	0,45
	83	92		0,35
43	84	88	0,28	0,39
	84	88		0,35
44	87	88	0,37	0,44
	87	88		0,43
45	85	86	0,36	0,39
	85	86		0,32
46	84	90	0,39	0,51
	84	90		0,48
47	87	88	0,35	0,44
	87	88		0,44
48	81	93	0,36	0,56
	81	93		0,56

Tabla 14

Ejemplo N°	Compuesto de cromo N° *	λ max	Densidad óptica del color	Característica de pico doble	Periodo de decoloración media	Coloración inicial (final de absorción)
		(nm)	Ao	A_{ψ}/A_B	½ (seg)	(nm)
49	17	473	0,55	1,53	52	400
		580	0,36		52	
50	18	463	0,52	1,58	47	411
		573	0,33		47	
51	19	464	0,56	1,40	47	406
		576	0,40		47	
52	20	467	0,61	1,49	55	407
		571	0,41		55	
53	21	455	0,38	1,15	42	407
		566	0,33		42	
54	22	472	0,50	1,43	48	400
		579	0,35		48	
55	23	473	0,45	1,32	45	400
		580	0,34		45	
56	24	485	0,76	1,81	79	414
		590	0,42		79	
57	25	475	0,55	1,53	41	400
		582	0,36		41	
58	26	466	0,52	1,58	40	409
		576	0,33		40	
59	27	465	0,58	1,38	52	406
		479	0,42		52	
60	28	481	0,80	1,57	83	425
		592	0,51		83	
61	29	456	0,66	1,61	60	411
		564	0,41		60	
62	30	454	0,58	1,32	53	407
		665	0,44		53	
63	31	478	0,52	1,08	50	412
		581	0,48		50	
64	32	488	0,66	1,25	77	414
		592	0,53		77	

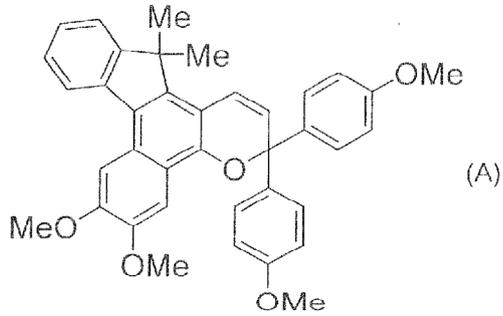
* Los compuestos de cromo N° 17 a 32 se corresponden con los Ejemplos 17 a 32, respectivamente

Tabla 14 (Continuación)

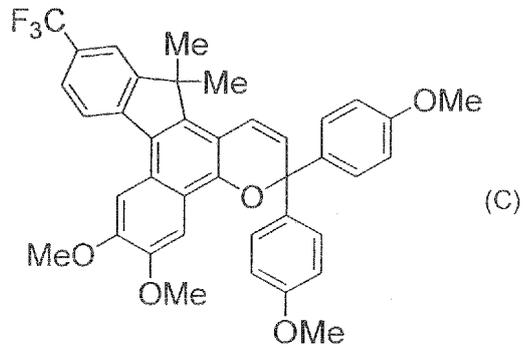
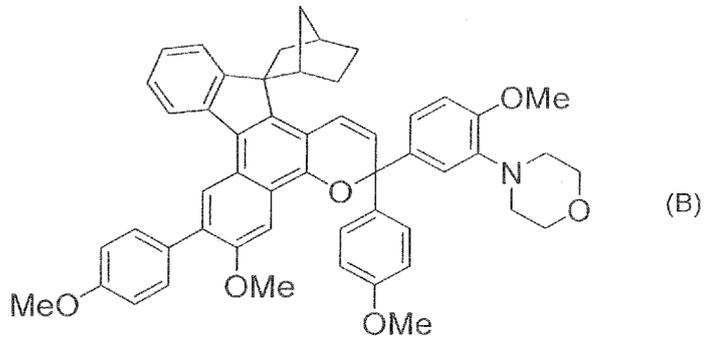
Ejemplo N°	Coloración inicial (termocromismo)	Velocidad residual	Sensibilidad de desarrollo del color	Densidad óptica del color de luz visible
	%	$(A_{50} / A_0) \times 100$ (%)	$\epsilon (10) / \epsilon (120)$	A_0
49	87	86	0,27	0,32
	86	86		0,21
50	88	82	0,28	0,33
	88	82		0,21
51	89	84	0,26	0,34
	90	84		0,24
52	89	84	0,29	0,38
	90	84		0,26
53	90	84	0,25	0,24
	90	84		0,21
54	87	87	0,27	0,30
	87	87		0,21
55	88	87	0,26	0,27
	87	88		0,20
56	85	84	0,37	0,50
	85	84		0,28
57	85	85	0,28	0,33
	85	84		0,22
58	85	82	0,30	0,33
	85	82		0,21
59	88	82	0,27	0,36
	88	82		0,26
60	84	89	0,39	0,59
	86	89		0,38
61	85	81	0,29	0,41
	86	81		0,25
62	88	90	0,27	0,35
	88	90		0,27
63	89	88	0,28	0,34
	89	88		0,31
64	86	87	0,36	0,43
	86	87		0,34

Ejemplos comparativos 1 a 6

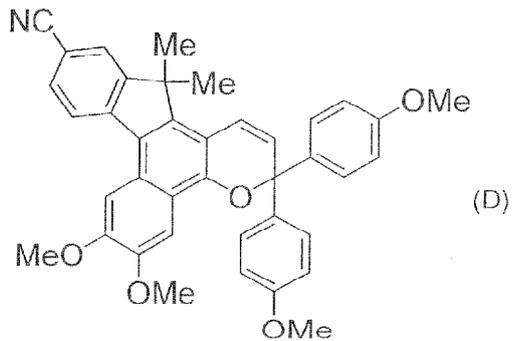
A efectos comparativos, se obtuvieron lentes plásticas fotocromicas y se evaluaron sus propiedades características del mismo modo que en los Ejemplos con la excepción de que se usaron los compuestos representados por las fórmulas (A) a (G) siguientes. Los resultados se muestran en la Tabla 15.

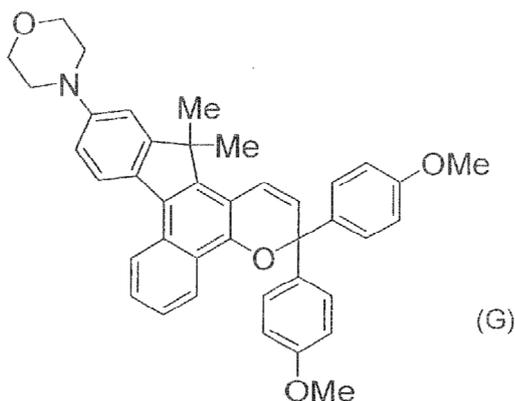
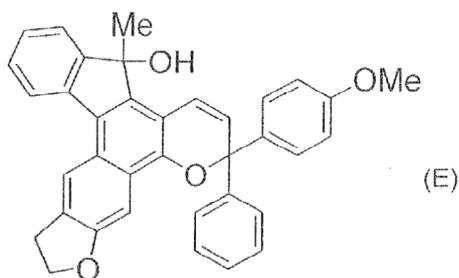


5



10





5

Tabla 15

Ejemplo comparativo N°	Compuesto N° *	λ max	Densidad óptica del color	Característica de pico doble	Periodo de decoloración media	Coloración inicial (final de absorción)
		(nm)	A _o	A _v /A _B	½ (seg)	(nm)
1	(A)	457	0,69	1,56	195	397
		574	0,45		196	
2	(B)	458	0,44	1,20	68	422
		568	0,37		68	
3	(C)	461	0,38	1,58	98	401
		479	0,24		98	
4	(D)	457	0,21	1,62	61	402
		574	0,13		61	
5	(E)	455	0,30	0,94	83	410
		576	0,32		83	
6	(G)	457	0,40	0,63	156	405
		570	0,63		156	

Tabla 15 (continuación)

Ejemplo Comparativo N°	Coloración inicial (termocromismo)	Velocidad residual	Sensibilidad de desarrollo del color	Densidad óptica del color de luz visible
	%	$(A_{50} / A_0) \times 100$ (%)	$\epsilon (10) / \epsilon (120)$	A_0
1	67	76	0,22	0,24
	75	77		0,16
2	84	85	0,31	0,22
	86	84		0,19
3	74	72	0,24	0,17
	77	72		0,11
4	72	72	0,24	0,10
	72	74		0,06
5	77	35	0,26	0,15
	78	35		0,16
6	77	83	0,24	0,25
	78	83		0,39

5 En el compuesto de cromo de la presente invención, el final de absorción para obtener una alta transparencia es preferiblemente de 400 a 420 nm, más preferiblemente de 405 a 420 nm, en particular preferiblemente de 405 a 415 nm desde el punto de vista de la coloración inicial y de la sensibilidad de desarrollo del color. Mientras tanto, el final de absorción para obtener una alta sensibilidad de desarrollo del color es preferiblemente de 400 nm o más, en particular preferiblemente de 420 nm o más.

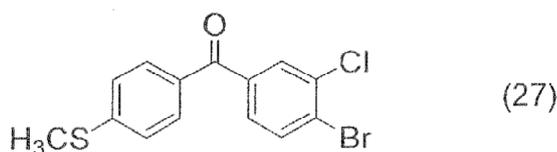
10 Se entiende que los Ejemplos 33 a 64 (compuestos 1 a 32) que comprenden el compuesto de cromo de la presente invención experimentan raramente una reducción de la densidad óptica del color aunque tienen una alta velocidad de decoloración y tienen una alta durabilidad repetida y una alta sensibilidad de desarrollo del color así como una alta característica de pico doble. Se entiende también que un compuesto de cromo que tiene un final de absorción de 420 nm o más de los compuestos de cromo de la presente invención tiene una extremadamente elevada densidad óptica del color para luz visible.

Se dan a continuación ejemplos del compuesto de naftol.

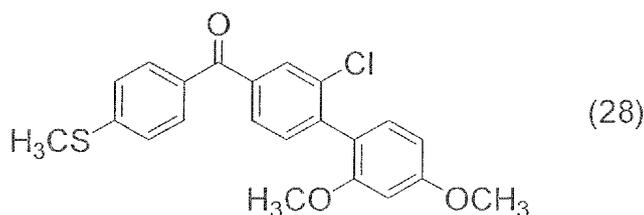
15 (síntesis del compuesto de naftol)

Ejemplo 65

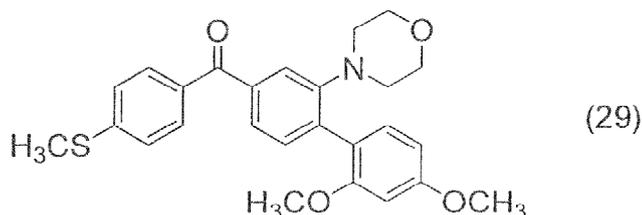
20 Se disolvieron 90,0 g (381,8 mmol) de un compuesto de benceno representado por la anterior fórmula (8) en 450 ml de diclorometano y se enfrió hasta 0 °C. Se añadieron gota a gota 148,8 g (1145,4 mmol) de cloruro de oxalilo y 4 ml de N,N-dimetilformamida a esta solución. Tras la adición, la mezcla resultante se calentó hasta 25 °C y se agitó durante 2 horas. Tras la reacción, el disolvente y el exceso de cloruro de oxalilo se retiraron mediante destilación a presión reducida. El residuo obtenido se disolvió en 450 ml de tetrahidrofurano y se enfrió hasta -50 °C. Se añadieron gota a gota 172 ml (343,6 mmol) de bromuro de fenilmagnesio (solución 2,0 M en dietil éter) a esta solución. Tras la adición, la mezcla resultante se calentó hasta 25 °C y se agitó durante 4 horas. Tras la reacción, se añadieron 200 ml de tolueno, la solución de reacción se lavó con agua, el disolvente se eliminó, y el producto
25 obtenido se purificó mediante resuspensión con metanol para obtener un derivado de benzofenona representado por la siguiente fórmula (27) como 73,3 g (214,5 mmol, rendimiento del 56 %) de un sólido blanco.



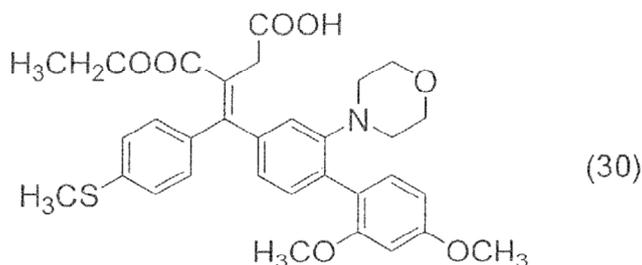
- 5 El derivado de benzofenona de la anterior fórmula (27) y 67,7 g (372,1 mmol) de ácido 2,4-dimetoxifenilborónico se disolvieron en 370 ml de 1,2-dimetoxietano, y se añadieron 37 ml de etanol y 790 ml de una solución acuosa de carbonato sódico al 10 %. Una vez que se purgó el aire de esta solución en una corriente de gas nitrógeno, se añadieron 0,287 g (0,248 mmol) de tetraquis(trifenilfosfina)paladio y se calentó a reflujo durante 3 horas. Tras la reacción, se añadieron 400 ml de tolueno, la solución de reacción se lavó con agua, el disolvente se eliminó, y el producto obtenido se purificó mediante resuspensión con metanol para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (28) como 83,9 g (210,2 mmol, rendimiento del 98 %) de un sólido blanco.



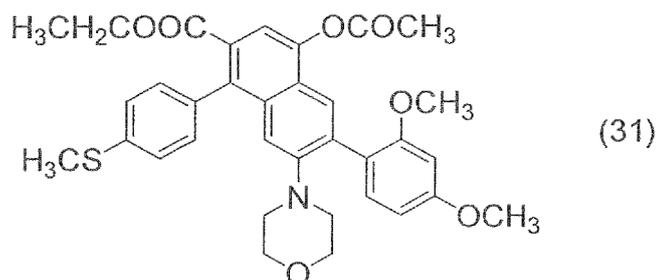
- 10 El compuesto de la anterior fórmula (28), 93,4 g (972,4 mmol) de t-butoxido sódico, 5,5 g (24,3 mmol) de acetato de paladio, 14,7 g (72,9 mmol) de tri-t-butilfosfina y 63,6 g (729,3 mmol) de morfolina se disolvieron en 920 ml de tolueno y se calentó a reflujo durante 3 horas en atmósfera de argón. Tras la reacción, la solución de reacción se lavó con agua, el disolvente se eliminó, y el producto obtenido se purificó mediante resuspensión con metanol para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (29) como 60,8 g (135,2 mmol, rendimiento del 64 %) de un sólido blanco.
- 15



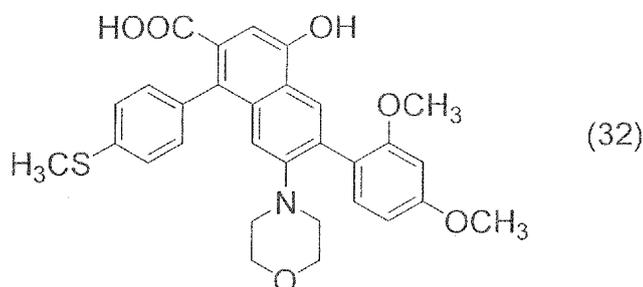
- 20 El compuesto de la anterior fórmula (29) y 30,2 g (173,3 mmol) de succinato de dietilo se disolvieron en 200 ml de tetrahidrofurano y se calentó hasta 55 °C. Se añadió gota a gota una solución de tetrahidrofurano (425 ml) que contenía 19,4 g (173,3 mmol) de t-butoxido potásico a esta solución y se agitó durante 1 hora. Tras la reacción, se añadieron 200 ml de tolueno, la solución de reacción se lavó con ácido clorhídrico concentrado y después con agua, y el disolvente se eliminó para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (30) como 77,1 g (128,1 mmol, rendimiento del 95 %) de un aceite naranja.



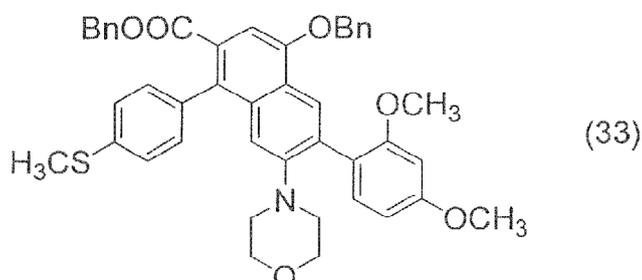
- 25 El compuesto de la anterior fórmula (30), 12,4 g (150,7 mmol) de acetato sódico y 76,9 g (750,4 mmol) de anhídrido acético se disolvieron en 200 ml de tolueno y se calentó a reflujo durante 3 horas. Tras la reacción, la solución de reacción se lavó con agua, el disolvente se eliminó, y el producto obtenido se purificó mediante recristalización con acetato de etilo y acetonitrilo de modo que se obtuvo un compuesto representado por la siguiente fórmula (31) como 18,4 g (30,6 mmol, rendimiento del 24 %) de un sólido naranja.



5 El compuesto de la anterior fórmula (31) se dispersó en 75 ml de metanol. Se añadieron 80 ml de una solución acuosa que contenía 8,0 g (199,2 mmol) de hidróxido sódico a esta solución y se calentó a reflujo durante 3 horas. Tras la reacción, la solución de reacción se lavó con ácido clorhídrico concentrado y después con agua, el disolvente se eliminó, y el producto obtenido se purificó mediante resuspensión con tolueno para obtener un derivado de ácido carboxílico representado por la siguiente fórmula (32) como 15,1 g (28,4 mmol, rendimiento del 93 %) de un sólido amarillo.

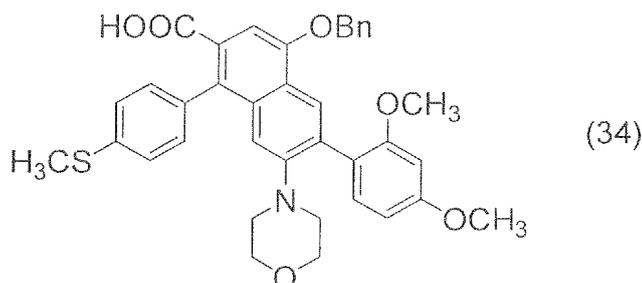


10 El derivado de ácido carboxílico de la anterior fórmula (32) y 8,7 g (68,6 mmol) de cloruro de bencilo se disolvieron en 150 ml de N,N-dimetilformamida. Se añadieron 10,8 g (78,0 mmol) de carbonato potásico a esta solución, y la mezcla resultante se calentó hasta 60 °C y se agitó durante 3 horas. Tras la reacción, se añadieron 200 ml de tolueno, la solución de reacción se lavó con agua, y el disolvente se eliminó para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (33) como 20,3 g (28,5 mmol, rendimiento del 100 %) de un sólido amarillo.



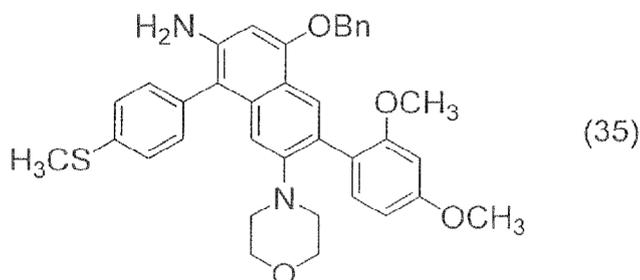
15 El compuesto de la anterior fórmula (33) se dispersó en 200 ml de alcohol isopropílico. Se añadieron 184 ml de una solución acuosa que contenía 36,7 g (918,0 mmol) de hidróxido sódico a esta solución y se calentó a reflujo durante 3 horas. Tras la reacción, se añadieron 300 ml de acetato de etilo, la solución de reacción se lavó con ácido clorhídrico concentrado y después con agua, el disolvente se eliminó, y el producto obtenido se purificó mediante resuspensión con tolueno para obtener un derivado de ácido carboxílico representado por la siguiente fórmula (34) como 17,2 g (27,7 mmol, rendimiento del 97 %) de un sólido amarillo.

20

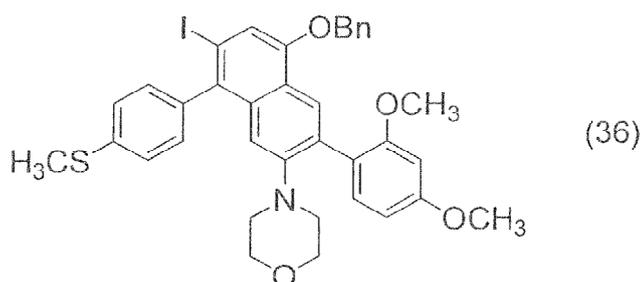


El derivado de ácido carboxílico de la anterior fórmula (34) se dispersó en 180 ml de tolueno. Se añadieron 9,1 g (90,0 mmol) de trietilamina y 10,7 g (39,0 mmol) de difenilfosforilazida a esta solución y se agitó a temperatura

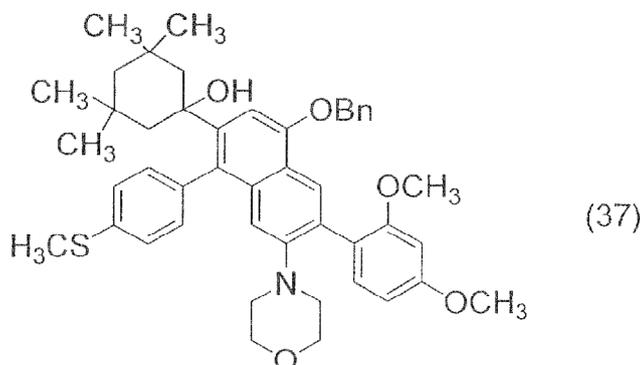
ambiente durante 2 horas. Se añadieron 6,9 g (150,0 mmol) de etanol a esta solución para llevar a cabo una reacción a 70 °C durante 2 horas. Se añadieron 86 ml de etanol a esta solución, y después se añadieron 16,8 g (300,0 mmol) de hidróxido potásico y se calentó a reflujo durante 3 horas. Tras la reacción, el etanol se retiró mediante destilación a presión normal, se añadió tetrahidrofurano, la solución de reacción se lavó con agua, y el disolvente se eliminó para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (35) como 14,4 g (24,3 mmol, rendimiento del 88 %) de un sólido amarillo.



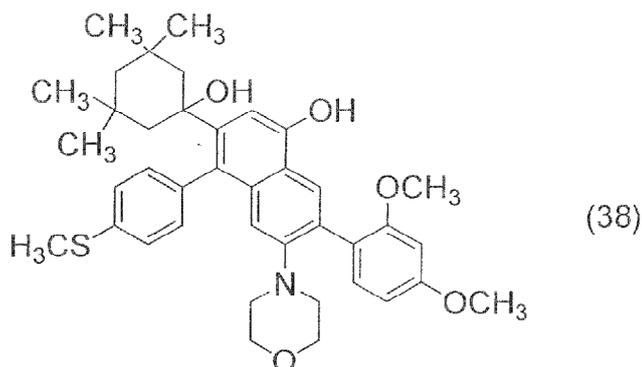
El compuesto de la anterior fórmula (35) se dispersó en 150 ml de acetonitrilo, y se añadieron 113,3 g (130,7 mmol) de una solución acuosa de ácido clorhídrico al 6 % y se enfrió hasta una temperatura de 0 a 5 °C. Se añadieron 8,2 g (39,6 mmol) de una solución acuosa de nitrito sódico al 33 % a esta solución y se agitó durante 30 minutos. Se añadieron 21,9 g (132,0 mmol) de una solución acuosa de yoduro potásico al 50 % a esta solución y se agitó a temperatura ambiente durante 6 horas. Tras la reacción, se añadió tolueno, la solución de reacción se lavó con agua, el disolvente se eliminó, y el producto obtenido se purificó mediante cromatografía en columna para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (36) como 12,5 g (17,8 mmol, rendimiento del 73 %) de un sólido amarillo.



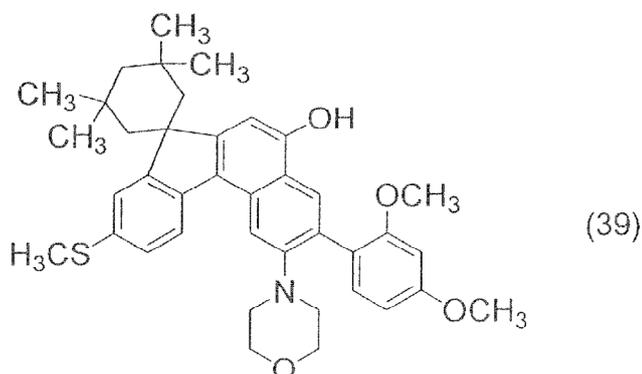
El compuesto de la anterior fórmula (36) se dispersó en 375 ml de tolueno y se enfrió hasta -50 °C. Se añadieron gota a gota 13,1 ml (20,9 mmol) de n-butil litio (solución 1,6 M en hexano) a esta solución y se agitó durante 30 minutos. Se añadieron gota a gota 7,3 g de una solución de tolueno que contenía 3,7 g (23,8 mmol) de 3,3,5,5-tetrametilciclohexanona a esta solución y se agitó a 0 °C durante 3 horas. Tras la reacción, se añadió tolueno, la solución de reacción se lavó con agua, el disolvente se eliminó, y el producto obtenido se purificó mediante resuspensión con metanol para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (37) como 7,5 g (10,2 mmol, rendimiento del 57 %) de un sólido amarillo.



El compuesto de la anterior fórmula (37) se disolvió en 150 ml de tetrahidrofurano, y se añadieron 2,8 g (44,0 mmol) de formiato amónico y 2,3 g de carburo de paladio al 5% a la solución resultante y se agitó a temperatura ambiente durante 8 horas. Tras la reacción, se añadieron 50 ml de tolueno, la solución de reacción se lavó con agua, el disolvente se eliminó, y el producto obtenido se purificó mediante resuspensión con tolueno para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (38) como 6,0 g (9,3 mmol, rendimiento del 92 %) de un sólido amarillo.



- 5 El compuesto de la anterior fórmula (38) se disolvió en 120 ml de tolueno y se calentó hasta 90 °C. Se añadieron 57,6 g (303,0 mmol) de ácido p-toluensulfónico monohidrato a esta solución y se calentó a reflujo durante 4 horas. Tras la reacción, el producto de reacción se lavó con agua, el disolvente se eliminó, y el producto obtenido se purificó mediante cromatografía en columna para obtener un compuesto de naftol representado por la siguiente fórmula (39) como 4,4 g (7,1 mmol, rendimiento del 76 %) de un sólido blanco.



- Los valores del análisis elemental de este producto eran 75,02 % de C, 7,19 % de H, 2,18 % de N y 5,13 % de S, los cuales eran casi iguales a los valores calculados de C₃₈H₄₃NO₄ (C: 75,09 %, H: 7,27 %, N: 2,25 %, S: 5,14 %).
- 10 Cuando se midió el espectro de resonancia magnética nuclear de protón del producto, mostró un pico de 35H basado en un grupo alquilo a un δ de aproximadamente 0,5 a 4,5 ppm y picos de 10H basados en un grupo hidroxilo y un protón aromático a un δ de aproximadamente 5,0 a 9,0 ppm.
- Además, cuando se midió el espectro de resonancia magnética nuclear de ¹³C, mostró un pico basado en el carbono de un anillo aromático a un δ de aproximadamente 110 a 160 ppm y un pico basado en el carbono de un grupo alquilo a un δ de aproximadamente 20 a 80 ppm.
- 15 A partir de estos resultados se confirmó que el producto aislado era un compuesto representado por la anterior fórmula (39). Este compuesto es un compuesto de naftol usado en el anterior ejemplo 2.

Ejemplos 66 a 80

- 20 El compuesto del Ejemplo 1 (el compuesto de naftol de la anterior fórmula (22)) y los compuestos de naftol mostrados en las Tablas 1 a 5 se sintetizaron del mismo modo que en el Ejemplo 65. Cuando las estructuras de los productos obtenidos se analizaron usando los mismos medios de confirmación de la estructura del Ejemplo 65, se confirmó que eran el compuesto del Ejemplo 1 (el compuesto de naftol de la anterior fórmula (22)) y los compuestos de naftol usados en los Ejemplos mostrados en las Tablas 1 a 5. La Tabla 16 muestra los valores del análisis elemental, los valores calculados obtenidos a partir de las fórmulas estructurales y los espectros de RMN-¹H característicos de estos compuestos.
- 25

Tabla 16

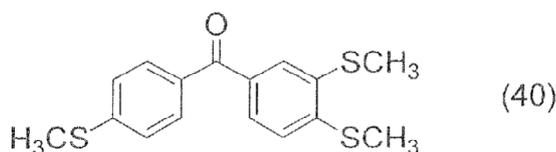
Ejemplo N ^o	Compuesto de cromeno N ^o	Valores del análisis elemental								RMN- ¹ H (RMN)
		Valores experimentales				Valores calculados				
		C	H	N	S	C	H	N	S	
66	1	76,84	7,29		5,38	76,86	7,30		5,40	δ 5,0-9,0 11H δ 0,5-4,5 32H
67	3	75,98	7,13		5,68	76,02	7,09		5,64	δ 5,0-9,0 10H δ 0,5-4,5 30H
68	4	81,66	6,82		5,74	81,68	6,85		5,74	δ 5,0-9,0 14H δ 0,5-4,5 24H
69	5	75,77	6,98		5,76	75,78	6,90		5,78	δ 5,0-9,0 10H δ 0,5-4,5 28H
70	6	78,24	7,26		5,77	78,22	7,29		5,80	δ 5,0-9,0 10H δ 0,5-4,5 30H
71	7	77,35	7,55		5,05	77,32	7,60		5,03	δ 5,0-9,0 10H δ 0,5-4,5 38H
72	8	69,54	6,03		5,24	69,43	5,99		5,15	δ 5,0-9,0 10H δ 0,5-4,5 27H
73	9	77,91	7,02		5,81	78,03	7,11		5,95	δ 5,0-9,0 11H δ 0,5-4,5 27H
74	10	76,96	7,41	2,30	5,30	76,86	7,30	2,36	5,40	δ 5,0-9,0 11 H δ 0,5-4,5 32H
75	11	77,14	6,84		6,52	77,07	6,87		6,43	δ 5,0-9,0 10H δ 0,5-4,5 24H
76	12	75,85	7,09		5,52	76,02	7,09		5,64	δ 5,0-9,0 10H δ 0,5-4,5 30H
77	13	77,59	6,15		6,40	77,70	6,11		6,48	δ 5,0-9,0 11H δ 0,5-4,5 19H
78	14	80,01	6,71		5,16	79,96	6,71		5,34	δ 5,0-9,0 16H δ 0,5-4,5 24H
79	15	77,10	7,06		6,32	77,07	6,87		6,43	δ 5,0-9,0 10H δ 0,5-4,5 24H
80	16	77,75	6,91		6,17	77,61	6,71		6,28	δ 5,0-9,0 11H δ 0,5-4,5 23H

*Compuesto de cromeno N^o (Ejemplo N^o) denota el compuesto de cromeno N^o obtenido a partir del compuesto de naftol de cada ejemplo.

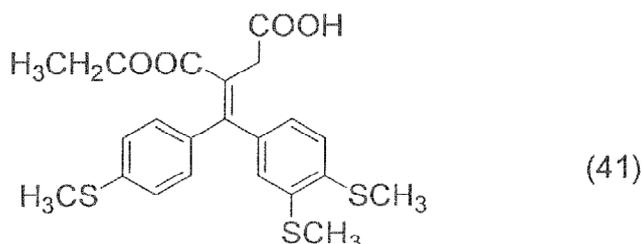
(síntesis del compuesto de naftol)

Ejemplo 81

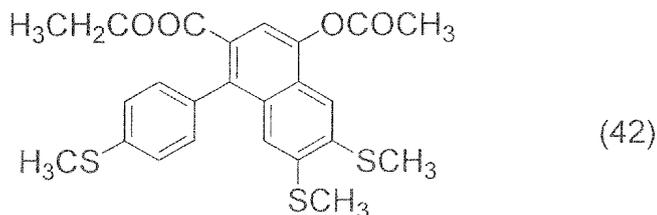
- 5 Se añadieron gota a gota 55,1 g (324,2 mmol) de un compuesto de benceno representado por la anterior fórmula (19) a una solución de diclorometano (350 ml) que contenía 51,8 g (388,6 mmol) de cloruro de aluminio y 60,5 g (324,3 mmol) de cloruro de benzoilo enfriada hasta 0 °C. Tras la adición, la mezcla resultante se agitó durante 2 horas. Tras la reacción, el producto de reacción se lavó con agua, el disolvente se eliminó, y el producto obtenido se purificó mediante cromatografía en columna para obtener un derivado de benzofenona representado por la siguiente fórmula (40) como 63,1 g (196,9 mmol, rendimiento del 61 %) de un sólido amarillo.
- 10



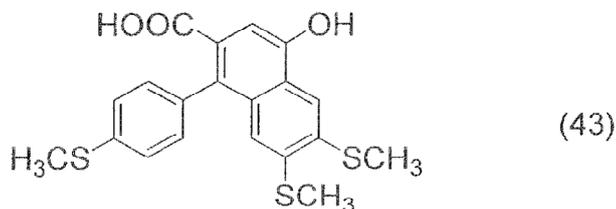
- 5 El derivado de benzofenona de la anterior fórmula (40) y 46,2 g (265,0 mmol) de succinato de dietilo se disolvieron en 250 ml de tetrahidrofurano y se calentó hasta 55 °C. Se añadió gota a gota una solución de tetrahidrofurano (250 ml) que contenía 29,7 g (265,0 mmol) de t-butoxido potásico a esta solución y se agitó durante 1 hora. Tras la reacción, la solución de reacción se lavó con ácido clorhídrico concentrado y después con agua, y el disolvente se eliminó para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (41) como 92,6 g (206,4 mmol, rendimiento del 100 %) de un aceite naranja.



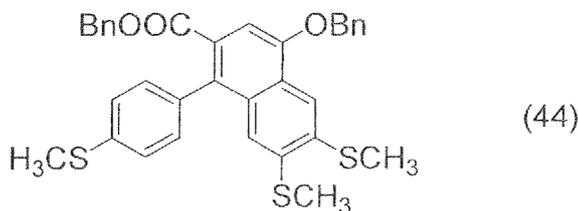
- 10 El compuesto de la anterior fórmula (41), 18,9 g (230,4 mmol) de acetato sódico y 118,7 g (1152,0 mmol) de anhídrido acético se disolvieron en 300 ml de tolueno y se calentó a reflujo durante 3 horas. Tras la reacción, la solución de reacción se lavó con agua, el disolvente se eliminó, y el producto obtenido se purificó mediante recristalización con metanol de modo que se obtuvo un compuesto representado por la siguiente fórmula (42) como 22,6 g (47,8 mmol, rendimiento del 23 %) de un sólido naranja.



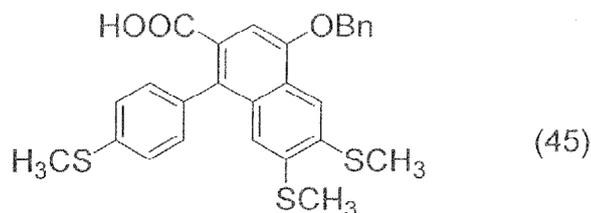
- 15 El compuesto de la anterior fórmula (42) se dispersó en 100 ml de metanol. Se añadieron 127 ml de una solución acuosa que contenía 12,7 g (318,0 mmol) de hidróxido sódico a esta solución y se calentó a reflujo durante 3 horas. Tras la reacción, la solución de reacción se lavó con ácido clorhídrico concentrado y después con agua, el disolvente se eliminó, y el producto obtenido se purificó mediante resuspensión con tolueno para obtener un derivado de ácido carboxílico representado por la siguiente fórmula (43) como 17,4 g (40,9 mmol, rendimiento del 86 %) de un sólido amarillo.
- 20



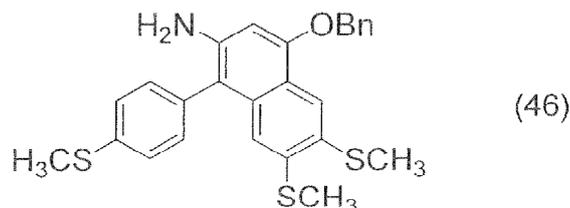
- 25 El derivado de ácido carboxílico de la anterior fórmula (43) y 14,8 g (107,4 mmol) de cloruro de bencilo se disolvieron en 150 ml de N,N-dimetilformamida. Se añadieron 15,4 g (122,0 mmol) de carbonato potásico a esta solución, y la mezcla resultante se calentó a 60 °C y se agitó durante 3 horas. Tras la reacción, la solución de reacción se lavó con agua, y el disolvente se eliminó para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (44) como 24,1 g (41,4 mmol, rendimiento del 100 %) de un aceite amarillo.



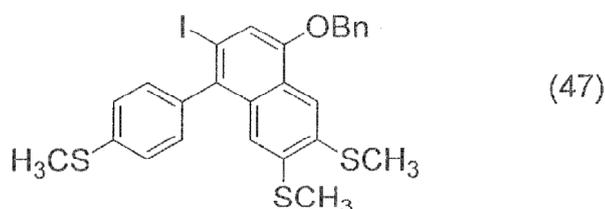
5 El compuesto de la anterior fórmula (44) se dispersó en 400 ml de alcohol isopropílico. Se añadieron 150 ml de una solución acuosa que contenía 30,0 g (750,0 mmol) de hidróxido sódico a esta solución y se calentó a reflujo durante 3 horas. Tras la reacción, la solución de reacción se lavó con ácido clorhídrico concentrado y después con agua, el disolvente se eliminó, y el producto obtenido se purificó mediante resuspensión con tolueno para obtener un derivado de ácido carboxílico representado por la siguiente fórmula (45) como 19,9 g (40,3 mmol, rendimiento del 97 %) de un sólido amarillo.



10 El derivado de ácido carboxílico de la anterior fórmula (45) se dispersó en 300 ml de tolueno. Se añadieron 90,0 g (891,1 mmol) de trietilamina y 15,9 g (57,9 mmol) de difenilfosforilazida a esta solución y se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas. Se añadieron 20,0 g (435,3 mmol) de etanol a esta solución para llevar a cabo una reacción a 70 °C durante 2 horas. Se añadieron 500 ml de etanol a esta solución, y después se añadieron 74,7 g (1335,0 mmol) de hidróxido potásico y se calentó a reflujo durante 6 horas. Tras la reacción, el etanol se retiró mediante destilación a presión normal, se añadió tetrahidrofurano, la solución de reacción se lavó con agua, y el disolvente se eliminó para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (46) como 15,8 g (34,1 mmol, rendimiento del 85 %) de un sólido amarillo.

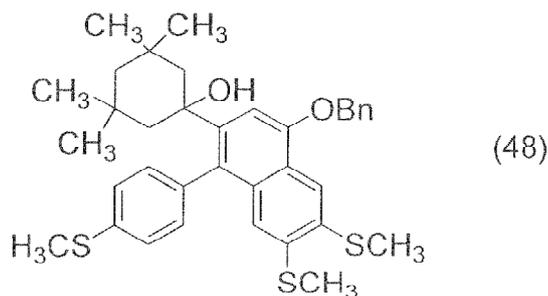


20 El compuesto de la anterior fórmula (46) se dispersó en 350 ml de acetonitrilo, y se añadieron 13,7 g (187,1 mmol) de una solución acuosa de ácido clorhídrico al 6 % y se enfrió hasta una temperatura de 0 a 5 °C. Se añadieron 11,7 g (56,7 mmol) de una solución acuosa de nitrito sódico al 33 % a esta solución y se agitó durante 30 minutos. Se añadieron 47,1 g (283,5 mmol) de una solución acuosa de yoduro potásico al 50 % a esta solución y se agitó a temperatura ambiente durante 5 horas. Tras la reacción, se añadió tolueno, la solución de reacción se lavó con agua, el disolvente se eliminó, y el producto obtenido se purificó mediante cromatografía en columna para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (47) como 15,8 g (27,5 mmol, rendimiento del 81 %) de un sólido amarillo.

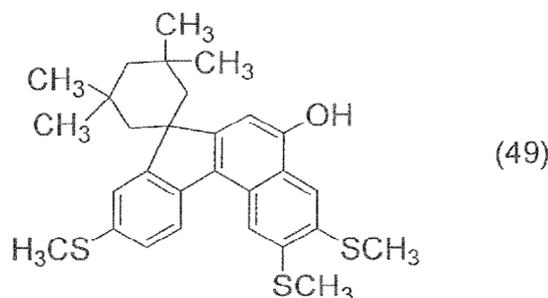


25 El compuesto de la anterior fórmula (47) se dispersó en 600 ml de tolueno y se enfrió hasta -30 °C. Se añadieron gota a gota 28,1 ml (44,9 mmol) de n-butil litio (solución 1,6 M en hexano) a esta solución y se agitó durante 30 minutos. Se añadieron gota a gota 14,8 g de una solución de tolueno que contenía 7,4 g (47,8 mmol) de 3,3,5,5-tetrametilciclohexanona a esta solución y se agitó a 0 °C durante 3 horas. Tras la reacción, se añadió tolueno, la solución de reacción se lavó con agua, el disolvente se eliminó, y el producto obtenido se purificó mediante resuspensión con metanol para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (48) como 10,1 g (16,8 mmol, rendimiento del 61 %) de un sólido amarillo.

30



- 5 El compuesto de la anterior fórmula (48) y 221,1 mg (0,9 mmol de ácido (±)-10-canforsulfónico se disolvieron en 150 ml de tolueno y se calentó a reflujo durante 30 minutos. Tras dejar que la solución obtenida se enfriara hasta temperatura ambiente, esta solución se añadió a 100 ml de una solución de tolueno que contenía 4,5 g (27,3 mmol) de ácido p-toluensulfónico calentada a 90 °C y se calentó a reflujo durante 4 horas. Tras la reacción, la solución de reacción se lavó con agua, el disolvente se eliminó, y el producto obtenido se purificó mediante cromatografía en columna para obtener un compuesto de naftol representado por la siguiente fórmula (49) como 3,7 g (8,2 mmol, rendimiento del 45 %) de un sólido amarillo.



- 10 Los valores del análisis elemental de este producto eran 70,32 % de C, 6,80 % de H y 19,37 % de S, los cuales eran casi iguales a los valores calculados de C₂₈H₃₂OS₂ (C: 70,40 %, H: 6,93 %, S: 19,44 %).

Cuando se midió el espectro de resonancia magnética nuclear de protón del producto, mostró un pico de 26H basado en un grupo alquilo a un δ de aproximadamente 0,5 a 4,5 ppm y un pico de 7H basado en un protón aromático a un δ de aproximadamente 5,0 a 9,0 ppm.

- 15 Además, cuando se midió el espectro de resonancia magnética nuclear de ¹³C, mostró un pico basado en el carbono de un anillo aromático a un δ de aproximadamente 110 a 160 ppm y un pico basado en el carbono de un grupo alquilo a un δ de aproximadamente 20 a 80 ppm.

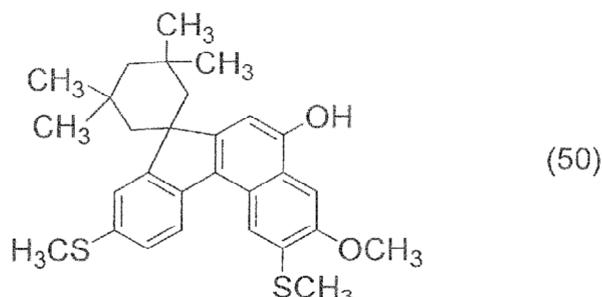
A partir de estos resultados se confirmó que el producto aislado era un compuesto representado por la anterior fórmula (49).

- 20 Este compuesto es un compuesto de naftol usado en el anterior Ejemplo 19.

(síntesis del compuesto de naftol)

Ejemplo 82

- 25 Cuando la operación del Ejemplo 81 se repitió usando 50,0 g (324,6 mmol) de un compuesto de benceno representado por la anterior fórmula (18a), se obtuvo un compuesto de naftol representado por la siguiente fórmula (50) como 4,0 g (8,4 mmol, rendimiento del 2,6 %) de un sólido amarillo.



Los valores del análisis elemental de este producto eran 72,69 % de C, 7,11 % de H y 13,29 % de S, los cuales eran casi iguales a los valores calculados de $C_{28}H_{32}O_2S$ (C: 72,76 %, H: 7,16 %, S: 13,40 %).

5 Cuando se midió el espectro de resonancia magnética nuclear de protón del producto, mostró un pico de 26H basado en un grupo alquilo a un δ de aproximadamente 0,5 a 4,5 ppm y un pico de 7H basado en un protón aromático a un δ de aproximadamente 5,0 a 9,0 ppm.

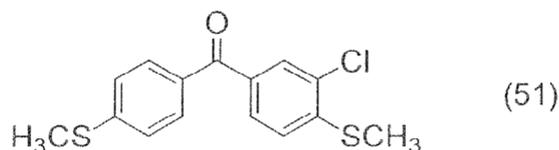
Además, cuando se midió el espectro de resonancia magnética nuclear de ^{13}C , mostró un pico basado en el carbono de un anillo aromático a un δ de aproximadamente 110 a 160 ppm y un pico basado en el carbono de un grupo alquilo a un δ de aproximadamente 20 a 80 ppm.

10 A partir de los resultados anteriores se confirmó que el producto aislado era un compuesto representado por la anterior fórmula (48). Este compuesto es un compuesto de naftol usado en el anterior Ejemplo 18.

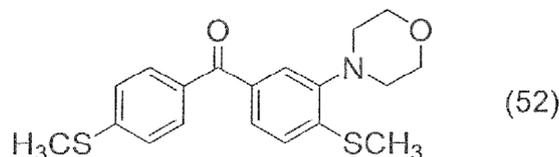
(síntesis del compuesto de naftol)

Ejemplo 83

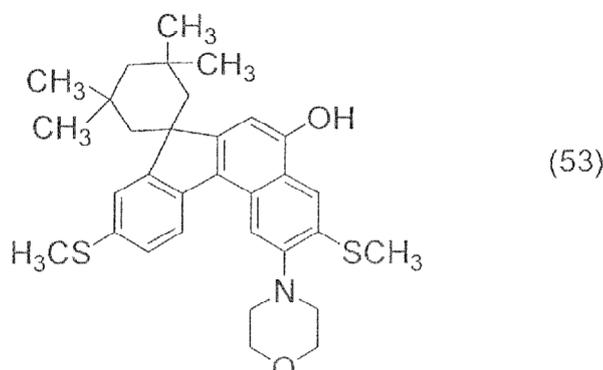
15 Cuando la operación del Ejemplo 81 se repitió usando 55,0 g (348,1 mmol) de un compuesto de benceno representado por la anterior fórmula (18b), se obtuvo un derivado de benzofenona representado por la siguiente fórmula (51) como 63,8 g (206,6 mmol, rendimiento del 59 %) de un sólido amarillo.



20 El derivado de benzofenona de la anterior fórmula (49), 46,8 g (487,4 mmol) de t-butóxido sódico, 4,5 g (4,9 mmol) de tris(dibencilidenacetona)dipaladio, 3,5 g (7,3 mmol) de 1,1'-bis(di-t-butilfosfina)ferroceno y 31,8 g (365,5 mmol) de morfolina se disolvieron en 650 ml de tolueno y se calentó a reflujo durante 3 horas en atmósfera de argón. Tras la reacción, la solución de reacción se lavó con agua, el disolvente se eliminó, y el producto obtenido se purificó mediante cromatografía en columna para obtener un derivado de benzofenona representado por la siguiente fórmula (52) como 47,3 g (131,6 mmol, rendimiento del 64 %) de un sólido amarillo.



25 Cuando la operación del Ejemplo 46 se repitió usando el derivado de benzofenona representado por la anterior fórmula (52), se obtuvo un compuesto de naftol representado por la siguiente fórmula (53) como 4,2 g (7,9 mmol, rendimiento del 6,0 %) de un sólido amarillo.



Los valores del análisis elemental de este producto eran 71,90 % de C, 7,22 % de H y 11,91 % de S, los cuales eran casi iguales a los valores calculados de $C_{32}H_{39}NO_2S_2$ (C: 72,00 %, H: 7,36 %, S: 12,01 %).

30 Cuando se midió el espectro de resonancia magnética nuclear de protón del producto, mostró un pico de 23H basado en un grupo alquilo a un δ de aproximadamente 0,5 a 4,5 ppm y un pico de 7H basado en un protón aromático a un δ de aproximadamente 5,0 a 9,0 ppm.

Además, cuando se midió el espectro de resonancia magnética nuclear de ^{13}C , mostró un pico basado en el carbono de un anillo aromático a un δ de aproximadamente 110 a 160 ppm y un pico basado en el carbono de un grupo alquilo a un δ de aproximadamente 20 a 80 ppm.

5 A partir de los resultados anteriores se confirmó que el producto aislado era un compuesto representado por la anterior fórmula (51). Este compuesto es un compuesto de naftol usado en el anterior Ejemplo 24.

(síntesis del compuesto de naftol)

Ejemplos 84 a 96

10 El compuesto del Ejemplo 17 (el compuesto de naftol de la anterior fórmula (25)) y los compuestos de naftol mostrados en las Tablas 7 a 11 se sintetizaron del mismo modo que en los Ejemplos 81 a 83. Cuando las estructuras de los productos obtenidos se analizaron usando los mismos medios de confirmación de la estructura, se confirmó que eran el compuesto del Ejemplo 17 (el compuesto de naftol de la anterior fórmula (25)) y los compuestos de naftol usados en los Ejemplos mostrados en las Tablas 7 a 11. La Tabla 17 muestra los valores del análisis elemental, los valores calculados obtenidos a partir de las fórmulas estructurales y los espectros de RMN- ^1H característicos de estos compuestos.

15

Tabla 17

Ejemplo N°	Compuesto de cromeno N°	Valores del análisis elemental								RMN- ¹ H (RMN)
		Valores experimentales				Valores calculados				
		C	H	N	S	C	H	N	S	
84	17	72,77	7,13		13,37	72,76	7,16		13,4	δ 5,0-9,0 7H δ 0,5-4,5 27H
85	20	72,58	7,55		17,03	72,55	7,52		17,09	δ 5,0-9,0 7H δ 0,5-4,5 35H
86	21	73,33	6,49		17,25	73,34	6,52		17,28	δ 5,0-9,0 12H δ 0,5-4,5 24H
87	22	74,66	7,75		11,75	74,68	7,74		11,73	δ 5,0-9,0 7H δ 0,5-4,5 35H
88	23	75,5	6,68		11,88	75,51	6,71		11,86	δ 5,0-9,0 12H δ 0,5-4,5 24H
89	25	65,81	5,79		12,12	65,87	5,87		12,04	δ 5,0-9,0 7H δ 0,5-4,5 24H
90	26	65,94	5,82		11,99	65,87	5,87		12,04	δ 5,0-9,0 7H δ 0,5-4,5 24H
91	27	71,39	7,13		18,39	71,21	7,33		18,40	δ 5,0-9,0 7H δ 0,5-4,5 31H
92	28	71,94	7,41	2,54	11,89	72,00	7,36	2,62	12,01	δ 5,0-9,0 7H δ 0,5-4,5 32H
93	29	72,32	7,00		13,84	72,37	6,94		13,80	δ 5,0-9,0 7H δ 0,5-4,5 25H
94	30	75,46	7,51		13,72	75,28	7,41		13,86	δ 5,0-9,0 7H δ 0,5-4,5 27H
95	31	71,88	6,80		14,13	71,96	6,71		14,23	δ 5,0-9,0 7H δ 0,5-4,5 30H
96	32	72,21	7,46	2,56	11,89	72,35	7,54	2,56	11,71	δ 5,0-9,0 7H δ 0,5-4,5 34H

*Compuesto de cromeno N° (Ejemplo N°) denota el compuesto de cromeno N° obtenido a partir del compuesto de naftol de cada ejemplo.

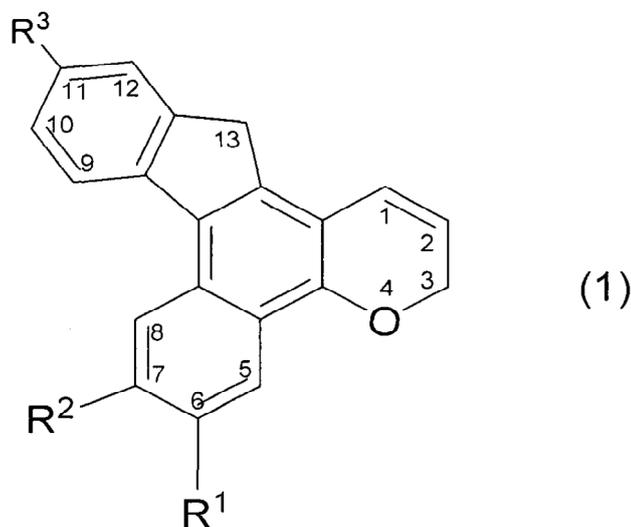
Efecto de la invención

5 El compuesto de cromeno de la presente invención desarrolla un color de un tono neutro y tiene una baja coloración inicial, una alta sensibilidad de desarrollo del color, una alta densidad óptica del color, una alta característica de pico doble y una alta velocidad de decoloración, incluso cuando se dispersa en una solución o una matriz polimérica sólida, así como una excelente durabilidad.

10 Por tanto, una lente fotocromica fabricada usando el compuesto de cromeno de la presente invención exhibe tales excelentes propiedades fotocromicas que desarrolla un intenso color de un tono neutro rápidamente cuando se saca el exterior y se decolora hasta volver a su color original rápidamente cuando se devuelve de nuevo al interior desde el exterior y además tiene una alta durabilidad de modo que se puede usar durante largo tiempo. Puesto que tiene una alta sensibilidad de desarrollo del color, puede desarrollar un color incluso en un vehículo.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de cromeno que tiene un esqueleto representado por la siguiente fórmula (1):



5 en la que R³ es un segundo sustituyente que contiene azufre seleccionado de entre el grupo que consiste en un grupo tiol, un grupo alquiltio, un grupo alcoxialquiltio, un grupo haloalquiltio, un grupo cicloalquiltio, un grupo ariltio, un grupo heteroariltio, un grupo alquilsulfonilo, un grupo alcoxialquilsulfonilo, un grupo haloalquilsulfonilo, un grupo cicloalquilsulfonilo, un grupo arilsulfonilo, un grupo heteroarilsulfonilo, un grupo hidroxisulfonilo, un grupo alquilsulfinilo, un grupo alcoxialquilsulfinilo, un grupo haloalquilsulfinilo, un grupo cicloalquilsulfinilo, un grupo arilsulfinilo, un grupo heteroarilsulfinilo y un grupo hidroxisulfinilo, y una combinación de R¹ y R² es seleccionada de
10 entre los siguientes (i) a (v) :

(i) R¹ es un grupo arilo o un grupo heteroarilo, y R² es un grupo donador de electrones que tiene una constante de Hammett σ_p de -0,1, o menor, seleccionado de entre el grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo ariloxi, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi, un grupo amino y un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unido al átomo de carbono, al cual el grupo heterocíclico está unido, mediante el átomo de nitrógeno;
15

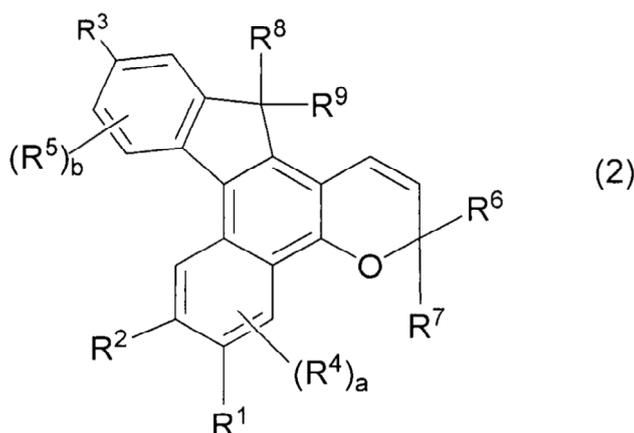
(ii) R¹ es un grupo donador de electrones que tiene una constante de Hammett σ_p de -0,1, o menor, seleccionado de entre el grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo ariloxi, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi, un grupo amino y un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unido al átomo de carbono, al cual el grupo heterocíclico está unido, mediante el átomo de nitrógeno, y R² es un grupo arilo o un grupo heteroarilo;
20

(iii) R¹ y R² son cada uno un primer sustituyente que contiene azufre seleccionado de entre el grupo que consiste en un grupo tiol, un grupo alquiltio, un grupo alcoxialquiltio, un grupo haloalquiltio, un grupo cicloalquiltio, un grupo ariltio y un grupo heteroariltio;

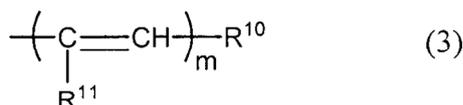
(iv) R¹ es el primer sustituyente que contiene azufre mencionado anteriormente, y R² es un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unido al átomo de carbono de la posición 7 mediante el átomo de nitrógeno, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo formilo, un grupo hidroxicarbonilo, un grupo alquilcarbonilo, un grupo alcoxicarbonilo, un átomo de halógeno, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi, un grupo ariloxi o un grupo arilo; y
25

(v) R¹ es un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo heterocíclico alifático que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unido al átomo de carbono de la posición 6 mediante el átomo de nitrógeno, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo formilo, un grupo hidroxicarbonilo, un grupo alquilcarbonilo, un grupo alcoxicarbonilo, un átomo de halógeno, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi o un grupo ariloxi, y R² es el primer sustituyente que contiene azufre mencionado anteriormente.
30
35

2. El compuesto de cromeno de acuerdo con la reivindicación 1 que está representado por la siguiente fórmula (2)

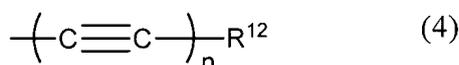


en la que R^1 , R^2 y R^3 son como se definen en la fórmula anterior (1), R^4 y R^5 son cada uno de modo independiente un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unido a un anillo de benceno unido al mismo mediante el átomo de nitrógeno, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo formilo, un grupo hidroxicarbonilo, un grupo alquilcarbonilo, un grupo alcoxicarbonilo, un átomo de halógeno, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi, un grupo arilo o un grupo ariloxi, R^6 y R^7 son cada uno de modo independiente un grupo representado por la siguiente fórmula (3):



(R^{10} es un grupo arilo o un grupo heteroarilo, R^{11} es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un átomo de halógeno, y "m" es un número entero de 1 a 3),

un grupo representado por la siguiente fórmula (4):



(R^{12} es un grupo arilo o un grupo heteroarilo, y "n" es un número entero de 1 a 3),

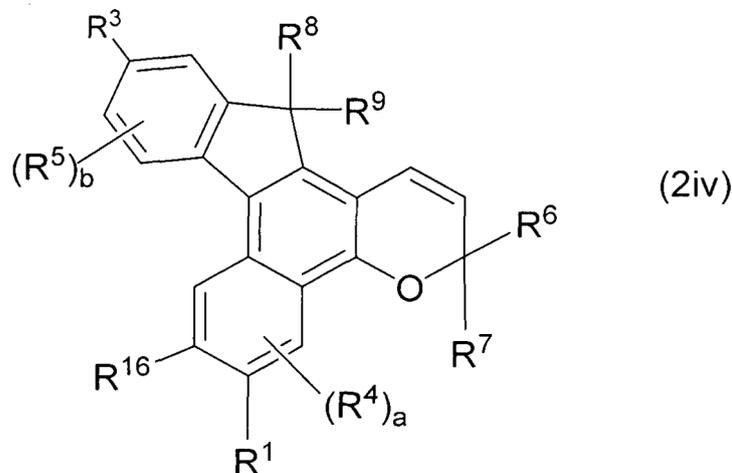
un grupo arilo, grupo heteroarilo o un grupo alquilo, R^6 y R^7 pueden estar unidos entre sí para formar un anillo de hidrocarburo alifático junto con un átomo de carbono unido al mismo, R^8 y R^9 son cada uno de modo independiente un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unido al átomo de carbono de la posición 13 mediante el átomo de nitrógeno, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo formilo, un grupo hidroxicarbonilo, un grupo alquilcarbonilo, un grupo alcoxicarbonilo, un átomo de halógeno, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi, un grupo arilo o un grupo ariloxi, y R^8 y R^9 pueden estar unidos entre sí para formar un anillo alifático que tiene de 3 a 20 átomos de carbono como miembros del anillo, un anillo policíclico condensado que tiene un anillo aromático o un anillo heteroaromático condensado al anillo alifático, un heteroanillo que tiene de 3 a 20 átomos como miembros del anillo, o un anillo policíclico condensado que tiene un anillo aromático o un anillo heteroaromático condensado al heteroanillo, "a" es un número entero de 0 a 2, "b" es un número entero de 0 a 3, y cuando "a" es 2, dos grupos R^4 pueden ser iguales o diferentes, y cuando "b" es 2 o 3, una pluralidad de grupos R^5 pueden ser iguales o diferentes.

3. El compuesto de cromeno de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que R^1 es un grupo arilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono y está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado de entre el grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unido a un anillo de benceno unido al mismo mediante el átomo de nitrógeno, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo formilo, un grupo hidroxicarbonilo, un grupo alquilcarbonilo, un grupo alcoxicarbonilo, un átomo de halógeno, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi, un grupo arilo o un grupo ariloxi, y R^2 es un grupo donador de electrones que tiene una constante de Hammett σ_p de -0,1, o menor.

4. El compuesto de cromeno de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que R^1 es un grupo arilo o un grupo heteroarilo, y R^2 es un grupo donador de electrones que tiene una constante de Hammett σ_p de -0,1, o menor, seleccionado de entre el grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo

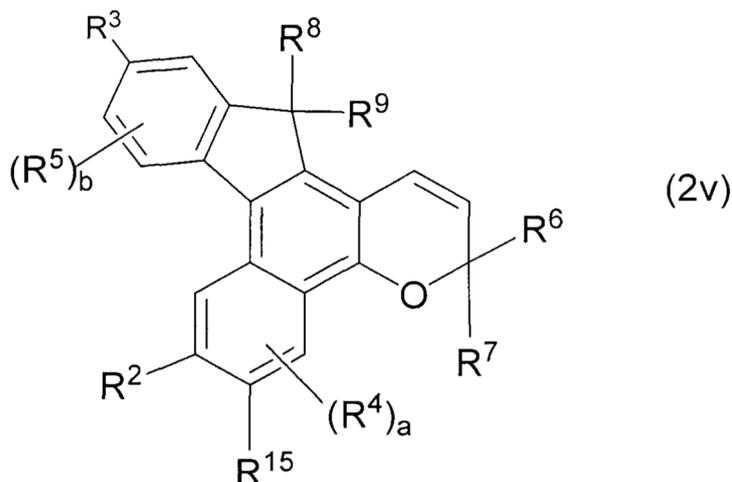
alcoxi, un grupo ariloxi, un grupo amino y un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno como miembro del anillo y unido al átomo de carbono de la posición 7 mediante el átomo de nitrógeno.

5. El compuesto de cromeno de acuerdo con la reivindicación 2 que está representado por la siguiente fórmula (2iv):



5 en la que R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , "a" y "b" son como se definen en la fórmula anterior (2), R^1 se define igual que el R^1 de la combinación (iv) en la fórmula anterior (1), y R^{16} es un grupo donador de electrones que tiene una constante de Hammett σ_p de -0,50 a -0,01 definido como el R^2 de la combinación (iv) en la fórmula anterior (1).

6. El compuesto de cromeno de acuerdo con la reivindicación 2 que está representado por la siguiente fórmula (2v):



10 en la que R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , "a" y "b" son como se definen en la fórmula anterior (2), R^2 se define igual que el R^2 de la combinación (v) en la fórmula anterior (1), y R^{15} es un grupo donador de electrones que tiene una constante de Hammett σ_p de -0,50 a -0,01 definido como el R^1 de la combinación (v) en la fórmula anterior (1).

7. El compuesto de cromeno de acuerdo con la reivindicación 2, en el que R^8 y R^9 están unidos entre sí para formar un anillo de hidrocarburo alifático junto con el átomo de carbono de la posición 13, y el anillo de hidrocarburo alifático tiene de 3 a 20 átomos de carbono como miembros del anillo y puede tener al menos un sustituyente seleccionado de entre el grupo que consiste en un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo aralquilo, un grupo arilo y un átomo de halógeno.

8. El compuesto de cromeno de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el anillo de hidrocarburo alifático es un anillo de ciclohexano sustituido con un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

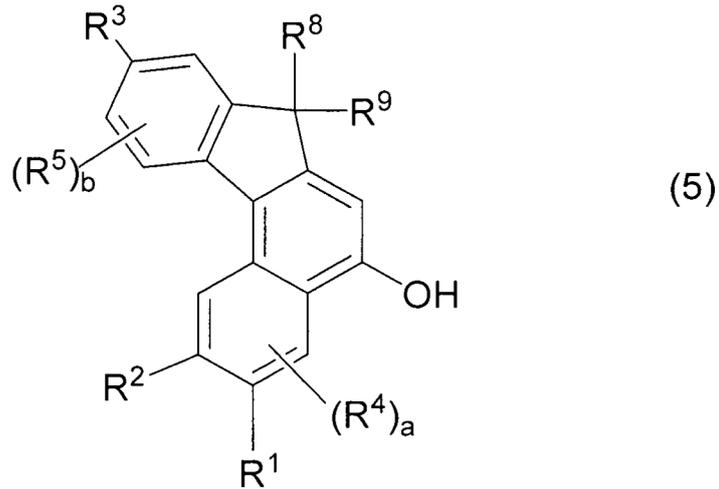
9. El compuesto de cromeno de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 que tiene una relación (A_V/A_B) de la densidad óptica del color que tiene una longitud de onda de absorción máxima de 430 a 530 nm (A_V : valor de λ_{max}) con respecto a la densidad óptica del color que tiene una longitud de onda de absorción máxima de 550 a 650 nm (A_B : valor de λ_{max}) de 0,8 a 2,0.

10. Una composición fotocromica curable que comprende el compuesto de cromo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y un monómero polimerizable.

11. Un artículo óptico fotocromico que tiene un producto moldeado de un polímero que contiene el compuesto de cromo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 dispersado en el mismo como miembro constituyente.

5 12. Un artículo óptico que tiene un sustrato óptico en el cual toda, o parte al menos, de una superficie del mismo, está cubierta con una película polimérica que contiene el compuesto de cromo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 dispersado en el mismo como miembro constituyente.

13. Un compuesto de naftol representado por la siguiente fórmula (5):



10 en la que R¹, R², R³, R⁴, "a", R⁵, "b", R⁸ y R⁹ son como se definen en la fórmula anterior (2).