

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 574**

51 Int. Cl.:

C07D 311/94 (2006.01)

C07D 405/10 (2006.01)

C07D 409/04 (2006.01)

C07D 451/02 (2006.01)

G02B 1/04 (2006.01)

G03C 1/73 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.12.2011 PCT/US2011/062765**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.06.2012 WO12082381**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2011 E 11805276 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2017 EP 2651913**

54 Título: **Compuestos de anillo condensados con indeno que tienen propiedades fotocromicas**

30 Prioridad:

16.12.2010 US 928671

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

14.09.2017

73 Titular/es:

**TRANSITIONS OPTICAL, INC. (100.0%)
9251 Belcher Road
Pinellas Park, FL 33782, US**

72 Inventor/es:

**HE, MENG;
KUMAR, ANIL y
DABIDEEN, DARRIN R.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 632 574 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

Compuestos de anillo condensados con indeno que tienen propiedades fotocromáticas

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a compuestos de anillo condensados con indeno, incluyendo compuestos pirano de anillo condensados con indeno, que pueden ser compuestos fotocromáticos, y composiciones y artículos que incluyen los compuestos fotocromáticos de la presente invención.

Antecedentes de la invención

10 Los compuestos fotocromáticos tienen típicamente al menos dos estados, un primer estado que tiene un primer espectro de absorción y un segundo estado que tiene un segundo espectro de absorción que difiere del primer espectro de absorción y son capaces de conmutar entre los dos estados en respuesta a radiación al menos actínica. Además, los compuestos fotocromáticos convencionales pueden ser térmicamente reversibles. Es decir, los compuestos fotocromáticos son capaces de conmutar entre un primer estado y un segundo estado en respuesta a por lo menos radiación actínica y revertir de nuevo al primer estado en respuesta a energía térmica. Tal como se usa en la presente memoria, "radiación actínica" significa radiación electromagnética, tal como, pero sin limitarse a, radiación ultravioleta y visible que es capaz de causar una respuesta. Más específicamente, los compuestos fotocromáticos convencionales pueden sufrir una transformación en respuesta a la radiación actínica de un isómero a otro, teniendo cada isómero un espectro de absorción característico, y pueden revertirse de nuevo al primer isómero en respuesta a energía térmica (es decir, ser térmicamente reversible). Por ejemplo, los compuestos fotocromáticos térmicamente reversibles convencionales son generalmente capaces de conmutar desde un primer estado, por ejemplo un "estado claro", a un segundo estado, por ejemplo un "estado coloreado", en respuesta a la radiación actínica y revertiendo de nuevo al estado "claro" en respuesta a la energía térmica.

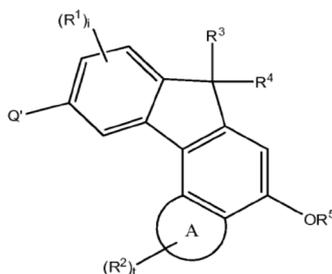
25 Los compuestos dicróicos son compuestos que son capaces de absorber uno de los dos componentes polarizados de plano ortogonal de la radiación transmitida más fuertemente que el otro. Así, los compuestos dicróicos son capaces de polarizar linealmente la radiación transmitida. Tal como se usa en la presente memoria, "polarizar linealmente" significa confinar las vibraciones del vector eléctrico de ondas luminosas a una dirección o plano. Sin embargo, aunque los materiales dicróicos son capaces de absorber preferencialmente uno de los dos componentes polarizados del plano ortogonal de la radiación transmitida, si las moléculas del compuesto dicróico no están adecuadamente posicionadas o dispuestas, no se logrará ninguna polarización lineal neta de la radiación transmitida. Es decir, debido al posicionamiento aleatorio de las moléculas del compuesto dicróico, la absorción selectiva por las moléculas individuales se cancelará entre sí de tal manera que no se logra ningún efecto de polarización lineal neta o total. Por lo tanto, es generalmente necesario posicionar adecuadamente o disponer las moléculas del compuesto dicróico dentro de otro material con el fin de formar un elemento polarizador lineal convencional, tal como un filtro o lente de polarización lineal para gafas de sol.

35 En contraste con los compuestos dicróicos, generalmente no es necesario posicionar o disponer las moléculas de compuestos fotocromáticos convencionales para formar un elemento fotocromático convencional. Así, por ejemplo, pueden formarse, elementos fotocromáticos convencionales, tales como lentes para gafas fotocromáticas, por ejemplo mediante recubrimiento por rotación de una solución que contiene un compuesto fotocromático convencional y un material "huésped" sobre la superficie de la lente, y curar adecuadamente el recubrimiento o capa resultante sin disponer el compuesto fotocromático en ninguna orientación particular. Además, incluso si las moléculas del compuesto fotocromático convencional estuvieran adecuadamente posicionadas o dispuestas como se ha discutido anteriormente con respecto a los compuestos dicróicos, debido a que los compuestos fotocromáticos convencionales no demuestran fuertemente el dicroísmo, los elementos fabricados a partir de ellos no polarizan fuertemente de manera lineal.

45 Sería deseable desarrollar nuevos compuestos fotocromáticos que puedan presentar propiedades fotocromáticas y/o dicróicas útiles en al menos un estado, y que puedan usarse en una variedad de aplicaciones para impartir propiedades fotocromáticas y/o dicróicas.

Sumario de la invención

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un compuesto, tal como un compuesto de anillo condensados con indeno, representado por la siguiente Fórmula I,



El anillo-A de Fórmula I, y otras fórmulas relacionadas divulgadas además en la presente memoria, se selecciona de, aparte del grupo $(R^1)_m$, arilo no sustituido, arilo sustituido, arilo de anillo condensado no sustituido, arilo de anillo condensado sustituido, heteroarilo no sustituido y heteroarilo sustituido. Con algunas realizaciones, el anillo A se selecciona de arilo, arilo y heteroarilo de anillo condensado.

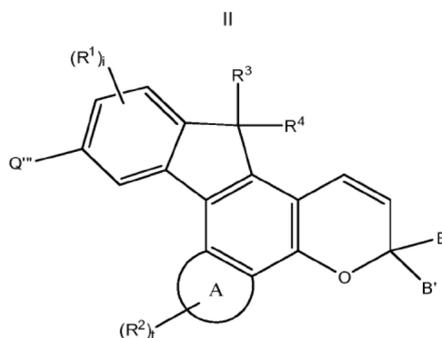
El grupo Q' de Fórmula-I, y otras fórmulas relacionadas divulgadas además en la presente memoria, se selecciona de halógeno, $-OH$, $-N_3$, $-NR^aR^a$, $-N(R^a)C(O)Q''$, Q'' , $-CN$, $-C(O)OR^a$, $-C\equiv C-R^a$, $-C(R^a)=C(R^a)(R^a)$, $-OC(O)R^a$, $-OC(O)OR^a$, $-SR^a$, $-OS(O_2)R^b$, y $-C(O)NR^aR^a$. Cada R^a se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido cada uno opcional e independientemente interrumpido con al menos uno de $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$, $-C(O)O-$, $-S(O)-$, $-S(O_2)-$, $-N=N-$, $-N(R_{11}')$ en la que R_{11}' se selecciona de hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, $-Si(OR_{14})_u(R_{14})_v$, en la que u y v se seleccionan cada uno independientemente de 0 a 2, con la condición de que la suma de u y v sea 2, y cada R_{14} se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido, y combinaciones de dos o más de los mismos. Alternativamente, dos grupos R^a pueden unirse con $-N$ y opcionalmente un heteroátomo adicional seleccionado de N y O para formar un heterocicloalquilo. El grupo R^b se selecciona de perhalohidrocarbilo, y Q'' se selecciona de halo, $-OH$, $-NR^aR^a$, $-C(O)OR^a$, $-SR^a$, y un arilo opcionalmente sustituido, en el que los sustituyentes se seleccionan de $-OH$, $-NR^aR^a$, $-C(O)OR^a$, $-SR^a$.

El subíndice i de Fórmula I se selecciona de 0 a 3. El subíndice t de fórmula I se selecciona de 0 a un número total de posiciones a las que R^2 puede unirse al anillo A, tal como de 0 a 10, o de 0 a 7, o de 0 a 5, o de 0 a 4, o de 0 a 3. Las posiciones de anillo a las que un grupo R^1 no está unido, pueden tener en cambio grupos de hidrógeno unidos a él. De forma similar, las posiciones de Anillo-A a las que un grupo R^2 no está unido, pueden tener en su lugar grupos de hidrógeno unidos a la misma. Con referencia adicional a la Fórmula I, R^1 para cada i, y R^2 para cada t, se seleccionan cada uno independientemente de, hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido cada uno opcional e independientemente interrumpido con al menos uno de $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$, $-C(O)O-$, $-S(O)-$, $-S(O_2)-$, $-N=N-$, $-N(R_{11}')$ en la que R_{11}' se selecciona de hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, $-Si(OR_{14})_u(R_{14})_v$, en la que u y v se seleccionan cada uno independientemente de 0 a 2 (por ejemplo, 0, 1 o 2), con la condición de que la suma de u y v sea 2, y cada R_{14} se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido, y combinaciones de dos o más de los mismos; halógeno; ciano; y $-N(R_{11}')R_{12}'$, en la que R_{11}' y R_{12}' se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, o R_{11}' y R_{12}' juntos forman una estructura de anillo que incluye opcionalmente al menos un heteroátomo.

Los grupos R^3 y R^4 de la Fórmula I se seleccionan cada uno independientemente de, hidrógeno; hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido cada uno opcional e independientemente interrumpido con al menos uno de $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$, $-C(O)O-$, $-S(O)-$, $-S(O_2)-$, $-N=N-$, $-N(R_{11}')$ en la que R_{11}' se selecciona de hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, $-Si(OR_{14})_u(R_{14})_v$, en la que u y v se seleccionan cada uno independientemente de 0 a 2 (por ejemplo, 0, 1 o 2), con la condición de que la suma de u y v sea 2, y cada R_{14} se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido, y combinaciones de dos o más de los mismos. Alternativamente, R^3 y R^4 pueden juntos formar una estructura de anillo que incluye opcionalmente al menos un heteroátomo.

El grupo R^5 de Fórmula I se selecciona de hidrógeno, $-C(O)-R^{13}$ o $-S(O_2)R^{13}$ en las que R^{13} es hidrocarbilo opcionalmente sustituido, o halohidrocarbilo opcionalmente sustituido.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona además un compuesto, tal como un compuesto pirano de anillo condensado con indeno, representado por la siguiente Fórmula II,



Los diversos grupos y subíndices de Fórmula II, tales como R^1 , R^2 , R^3 y R^4 , los subíndices i y t , y el Anillo-A, son cada uno como se ha descrito previamente y adicionalmente en la presente memoria con respecto al compuesto representado por la Fórmula I. El Q" de fórmula II, se selecciona de halógeno, -OH, -N₃, -NR^aR^a, -N(R^a)C(O)Q", Q", -CN, -C(O)OR^a, -C≡C-R^a, -C(R^a)=C(R^a)(R^a), -OC(O)R^a, -OC(O)OR^a, -SR^a, -OS(O₂)R^b y -C(O)NR^aR^a. Cada grupo R^a se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido cada uno opcional e independientemente interrumpido con al menos uno de -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -S(O)-, -S(O₂)-, -N=N-, -N(R₁₁')- en la que R₁₁' se selecciona de hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, -Si(OR₁₄)_u(R₁₄)_v-, en la que u y v se seleccionan cada uno independientemente de 0 a 2, con la condición de que la suma de u y v sea 2, y cada R₁₄ se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido, y combinaciones de dos o más de los mismos, o dos grupos R^a se unen con -N y opcionalmente un heteroátomo adicional seleccionado de N y O para formar un heterocicloalquilo. El grupo R^b se selecciona de perhalohidrocarbilo, y Q" se selecciona de halo, -OH, -NR^aR^a, -C(O)OR^a, -SR^a, y un arilo sustituido.

Los grupos B y B' de Fórmula II se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno, arilo no sustituido, arilo sustituido, heteroarilo no sustituido, heteroarilo sustituido, polialcoxi y polialcoxi que tiene un grupo polimerizable, o B y B' tomados juntos forman una estructura de anillo seleccionada de fluoren-9-ilideno no sustituido, fluoren-9-ilideno sustituido, anillo de hidrocarburo espiro-monocíclico saturado, anillo de hidrocarburo espiro-bicíclico saturado y anillo de hidrocarburo espiro-tricíclico.

De acuerdo con la presente invención, se proporcionan además composiciones y artículos fotocromicos que incluyen uno o más de los compuestos de la presente invención, tales como compuestos representados por la Fórmula II.

20 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una representación gráfica de dos espectros de absorción de diferencia promedio obtenidos para un compuesto fotocromico de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes descritas en la presente memoria utilizando el PROCEDIMIENTO CELULAR.

Descripción detallada de la invención

25 Tal como se usa en la presente memoria y en las reivindicaciones, el término "radiación actínica" significa radiación electromagnética que es capaz de transformar un material fotocromico de una forma o estado a otro.

30 Tal como se usa en la presente memoria y en las reivindicaciones, el término "fotocromico" significa que tiene un espectro de absorción para al menos radiación visible que varía en respuesta a la absorción de al menos radiación actínica. Además, tal como se usa en la presente memoria, el término "material fotocromico" significa cualquier sustancia que está adaptada para mostrar propiedades fotocromicas, es decir, adaptada para tener un espectro de absorción para al menos radiación visible que varía en respuesta a la absorción de al menos radiación actínica, al menos un compuesto fotocromico.

35 Tal como se usan aquí y en las reivindicaciones, los valores de peso molecular de polímeros, tales como pesos moleculares promedios en peso (Mw) y pesos moleculares promedios en número (Mn), se determinan por cromatografía de permeación en gel usando estándares apropiados, tales como estándares de poliestireno.

Tal como se usa en la presente memoria y en las reivindicaciones, los valores del índice de polidispersidad (PDI) representan una relación entre el peso molecular promedio en peso (Mw) y el peso molecular promedio en número (Mn) del polímero (es decir, Mw/Mn).

40 Tal como se usa en la presente memoria y en las reivindicaciones, el término "halo" y términos similares, tales como grupo halo, halógeno y grupo halógeno, significan F, Cl, Br y/o I, tales como flúor, cloro, bromo y/o yodo.

45 A menos que se indique otra cosa, se entenderá que todos los rangos o relaciones divulgados en la presente memoria abarcan todos y cada uno de los subrangos o subrelaciones incluidas en ellas. Por ejemplo, se debe considerar que un rango o relación establecido de "1 a 10" incluye cualquiera y todos los subrangos entre (e incluido de) el valor mínimo de 1 y el valor máximo de 10; es decir, todos los subrangos o subrelaciones que comienzan con un valor mínimo de 1 o más y que termina con un valor máximo de 10 o menos, tal como, pero no limitado a, 1 a 6,1, 3,5 a 7,8 y 5,5 a 10.

Tal como se usa en la presente memoria y en las reivindicaciones, los artículos "un", "una" y "el, la" incluyen referentes plurales a menos que estén de otra manera expresamente e inequívocamente limitados a un referente.

50 Aparte de los ejemplos operativos, o cuando se indique otra cosa, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, y así sucesivamente usados en la especificación y en las reivindicaciones, deben considerarse como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente".

55 Como se usa en la presente memoria y en las reivindicaciones, el término "precursor" y términos relacionados, tales como "precursores" con respecto a los diversos grupos, por ejemplo, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , Q', Q'', B' y L, de los compuestos e intermedios descritos en la presente memoria, por ejemplo, los compuestos de anillo condensados con indeno representados por la Fórmula I, los compuestos pirano de anillo condensados con indeno representados por la Fórmula II, significan un grupo que pueden convertirse en una o más etapas en el grupo final o deseado. Para propósitos de ilustración no limitante: un precursor de un grupo hidroxilo (-OH) incluye, pero no se limita a, un grupo

éster de ácido carboxílico (-OC(O)R donde R es hidrógeno o un hidrocarbilo opcionalmente sustituido), y un precursor de un grupo éster de ácido carboxílico (-OC(O)R) incluye, pero no se limita a, un grupo hidroxilo (-OH), que puede hacerse reaccionar, por ejemplo, con un haluro de ácido carboxílico, tal como cloruro de ácido acético (o cloruro de acetilo).

- 5 Diversos grupos de los compuestos e intermedios descritos anteriormente y adicionalmente en la presente memoria, tales como, pero no limitados a los grupos R¹, R², R³, R⁴, R⁵, Q', Q'', B, B' y el agente de alargamiento L de los compuestos representados por las Fórmulas I y II, y las fórmulas relacionadas, pueden seleccionarse en cada caso independientemente entre hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido.

10 Tal como se usa en la presente memoria y en las reivindicaciones, el término hidrocarbilo y términos similares, tales como "sustituyente hidrocarbilo" y "grupo hidrocarbilo" significan: C₁-C₂₀ alquilo lineal o ramificado (por ejemplo, C₁-C₁₀ alquilo lineal o ramificado); C₂-C₂₀ alquenilo lineal o ramificado (por ejemplo, C₂-C₁₀ alquenilo lineal o ramificado); C₂-C₂₀ alquinilo lineal o ramificado (por ejemplo, C₂-C₁₀ alquinilo lineal o ramificado); C₃-C₁₂ cicloalquilo (por ejemplo, C₃-C₁₀ cicloalquilo); C₃-C₁₂ heterocicloalquilo (que tiene al menos un heteroátomo en el anillo cíclico); C₅-C₁₈ arilo (incluyendo grupos arilo policíclicos) (por ejemplo, C₅-C₁₀ arilo); C₅-C₁₈ heteroarilo (que tiene al menos un heteroátomo en el anillo aromático); y C₆-C₂₄ aralquilo (por ejemplo, C₆-C₁₀ aralquilo).

15 Los grupos alquilo representativos incluyen, pero no se limitan a, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, secbutilo, terc-butilo, pentilo, neopentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo y decilo. Los grupos alquenilo representativos incluyen, pero no se limitan a vinilo, alilo y propenilo. Los grupos alquinilo representativos incluyen, pero no se limitan a etinilo, 1-propinilo, 2-propinilo, 1-butinilo y 2-butinilo. Los grupos cicloalquilo representativos incluyen, pero no se limitan a, sustituyentes ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo y ciclooctilo. Los grupos heterocicloalquilo representativos incluyen pero no se limitan a tetrahidrofuranilo, tetrahidropiranilo y piperidinilo. Los grupos arilo representativos incluyen, pero no se limitan a, fenilo y naftilo. Los grupos heteroarilo representativos incluyen, pero no se limitan a, furanilo, piranilo y piridinilo. Los grupos aralquilo representativos incluyen, pero no se limitan a, bencilo, y fenetilo.

25 El término "hidrocarbilo sustituido", tal como se usa en la presente memoria y en las reivindicaciones, significa un grupo hidrocarbilo en el que al menos un hidrógeno del mismo ha sido sustituido con un grupo que es distinto de hidrógeno, tal como, pero sin limitarse a, grupos halo, grupos hidroxilo, grupos éter, grupos tiol, grupos tioéter, grupos de ácido carboxílico, grupos éster de ácido carboxílico, grupos de ácido fosfórico, grupos éster de ácido fosfórico, grupos de ácido sulfónico, grupos éster de ácido sulfónico, grupos nitro, grupos ciano, grupos hidrocarbilo (por ejemplo, grupos alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo y aralquilo), y grupos amina, tales como -N(R₁₁') (R₁₂') donde R₁₁' y R₁₂' se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido, O R₁₁' y R₁₂' forman juntos un anillo cíclico que incluye opcionalmente al menos un heteroátomo (por ejemplo, -O-, -Si y/o -S-).

35 El término "hidrocarbilo sustituido" es incluido de los sustituyentes halohidrocarbilo (o hidrocarbilo sustituido con halo). El término "halohidrocarbilo", tal como se usa en la presente memoria y en las reivindicaciones, y términos similares, tales como hidrocarbilo sustituido con halo, significa que por lo menos un átomo de hidrógeno del hidrocarbilo (por ejemplo de los grupos alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo y aralquilo) se reemplaza con un átomo de halógeno seleccionado de cloro, bromo, flúor y yodo. El grado de halogenación puede variar desde al menos un átomo de hidrógeno que está siendo reemplazado por un átomo de halógeno (por ejemplo, un grupo fluorometilo) hasta una halogenación completa (perhalogenación) en la que todos los átomos de hidrógeno reemplazables en el grupo hidrocarbilo han sido reemplazados por un átomo de halógeno, (por ejemplo, trifluorometilo o perfluorometilo). Correspondientemente, el término "grupo perhalohidrocarbilo", tal como se usa en la presente memoria y en las reivindicaciones, significa un grupo hidrocarbilo en el que todos los hidrógenos reemplazables han sido reemplazados con un halógeno. Ejemplos de grupos perhalohidrocarbilo incluyen, pero no se limitan a, grupos fenilo perhalogenados y grupos alquilo perhalogenados.

45 Cada uno de los grupos hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido a partir de los cuales pueden seleccionarse cada uno de los diversos grupos y sustituyentes, tales como R¹, R², R³, R⁴, R⁵, Q', Q'' y L, puede estar en cada caso independientemente y opcionalmente interrumpidos con al menos uno de O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -S(O)-, -S(O₂)-, -N=N-, -N(R₁₁')-, y -Si(OR₁₄)_u(R₁₄)_v-. Tal como se usa en la presente memoria y en las reivindicaciones, se interrumpe con al menos uno de -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -S(O)-, -S(O₂)-, -N=N-, -N(R₁₁')- y -Si(OR₁₄)_u(R₁₄)_v-, significa que al menos un carbono de, pero menos que todos los carbonos del grupo hidrocarbilo o grupo hidrocarbilo sustituido, se sustituye en cada caso independientemente con uno de los grupos de enlace divalentes citados. Los grupos hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido pueden interrumpirse con dos o más de los grupos de enlace citados anteriormente, que pueden estar adyacentes entre sí o separados por uno o más carbonos.

55 Tal como se usa en la presente memoria y en las reivindicaciones, a menos que se indique otra cosa, las representaciones de izquierda a derecha de grupos de enlace, tales como grupos de enlace divalentes, incluyen otras orientaciones apropiadas, tales como orientaciones de derecha a izquierda. A efectos de ilustración no limitante, la representación de izquierda a derecha del grupo de enlace divalente -C(O)O-, incluye la representación de derecha a izquierda del mismo, -O(O)C-.

60 Tal como se usa en este documento y en las reivindicaciones, se entiende que las indicaciones de grupos "lineales o ramificados" o "lineales, ramificados o cíclicos", tales como alquilo lineal o ramificado o alquilo lineal, ramificado o cíclico incluyen: un grupo metileno o un grupo metilo; grupos que son lineales, tales como grupos C₂-C₂₅ alquilo

lineales; grupos que están apropiadamente ramificados, tales como grupos C_3-C_{25} alquilo ramificados; y grupos que son apropiadamente cíclicos, tales como grupos C_3-C_{25} cicloalquilo (o C_3-C_{25} alquilo cíclico).

Con algunas realizaciones de la presente invención se proporciona un compuesto fotocromático térmicamente reversible que tiene un grupo Q' o Q" en la posición descrita anteriormente y adicionalmente en esta memoria, y opcionalmente uno o más grupos de alargamiento L, como se describe adicionalmente más adelante. Otras realizaciones no limitantes proporcionan un compuesto fotocromático adaptado para tener al menos un primer estado y un segundo estado, en el que el compuesto fotocromático, térmicamente reversible tiene una relación de absorción promedio superior a 2,3 en al menos un estado como se determina de acuerdo con el PROCEDIMIENTO CELULAR, que se describe en detalle más adelante. Además, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, el compuesto fotocromático, térmicamente reversible tiene una relación de absorción promedio mayor que 2,3 en un estado activado según se determina de acuerdo con el PROCEDIMIENTO CELULAR. Tal como se usa en la presente memoria, el término "compuesto fotocromático (PC) se refiere a uno o más compuestos fotocromáticos, incluyendo, pero sin limitación, los compuestos fotocromáticos de la presente Invención, tal como se representa por la Fórmula II. Tal como se usa en la presente memoria con respecto a compuestos fotocromáticos, el término "estado activado" se refiere al compuesto fotocromático cuando se expone a suficiente radiación actínica para hacer que al menos una porción del compuesto fotocromático cambie de estado. Además, tal como se usa en la presente memoria, el término "compuesto" significa una sustancia formada por la unión de dos o más elementos, componentes, ingredientes o partes e incluye, sin limitación, moléculas y macromoléculas (por ejemplo polímeros u oligómeros) formadas por la unión de dos o más elementos, componentes, ingredientes o partes.

En general, el PROCEDIMIENTO CELULAR de medición de la relación de absorción promedio de un compuesto fotocromático implica obtener un espectro de absorción para el compuesto fotocromático, en un estado activado o no activado, en cada una de dos direcciones de polarización ortogonales mientras que el compuesto fotocromático está al menos parcialmente alineado en un medio de cristal líquido alineado que está contenido dentro de un conjunto de células. Más específicamente, el conjunto de células comprende dos sustratos de vidrio opuestos que están separados entre sí por 20 micrómetros +/- 1 micrómetro. Los sustratos se sellan a lo largo de dos bordes opuestos para formar la célula. La superficie interior de cada uno de los sustratos de vidrio está recubierta con un recubrimiento de poliimida, cuya superficie ha sido al menos parcialmente ordenada por frotamiento. La alineación del compuesto fotocromático se logra introduciendo el compuesto fotocromático y un medio de cristal líquido en el conjunto de células y permitiendo que el medio de cristal líquido se alinee con la superficie de poliimida frotada. Debido a que el compuesto fotocromático está contenido dentro del medio de cristal líquido, la alineación del medio de cristal líquido hace que el compuesto fotocromático esté alineado. Los expertos en la técnica apreciarán que la elección del medio de cristal líquido y la temperatura utilizada durante la prueba pueden afectar a la relación de absorción medida. Por consiguiente, tal como se expone en más detalle en los Ejemplos, a los efectos del PROCEDIMIENTO CELULAR, las mediciones de la relación de absorción se toman a temperatura ambiente (22,78°C +/- 17,5°C o mejor) y el medio de cristal líquido es Licristal® E7 (que se informa como una mezcla de compuestos de cristal líquido de cianobifenilo y cianoterfenilo).

Una vez que el medio de cristal líquido y el compuesto fotocromático están alineados, el conjunto de células se coloca en un banco óptico (que se describe con más detalle en los Ejemplos). Para obtener la relación de absorción promedio en el estado activado, la activación del compuesto fotocromático se logra exponiendo el compuesto fotocromático a radiación UV durante un tiempo suficiente para alcanzar un estado saturado o casi saturado (es decir, un estado en el que las propiedades de absorción del compuesto fotocromático no cambian sustancialmente en el intervalo de tiempo durante el cual se realizan las mediciones). Las mediciones de absorción se toman durante un período de tiempo (típicamente 10 a 300 segundos) a intervalos de 3 segundos para la luz que está polarizada linealmente en un plano perpendicular al banco óptico (denominado como el plano o dirección de polarización 0°) y la luz que es polarizada linealmente en un plano que es paralelo al banco óptico (denominado como el plano o dirección de polarización 90°) en la siguiente secuencia: 0°, 90°, 90°, 0° etc. La absorbancia de la luz polarizada linealmente por la célula se mide en cada intervalo de tiempo para todas las longitudes de onda probadas y la absorbancia no activada (es decir, la absorbancia de la célula con el material de cristal líquido y el compuesto fotocromático inactivado) durante el mismo rango de longitudes de onda se resta para obtener espectros de absorción para el compuesto fotocromático en cada uno de los planos de polarización de 0° y 90° para obtener un espectro de absorción de diferencia promedio en cada plano de polarización para el compuesto fotocromático en el estado saturado o casi saturado.

Para propósitos de ilustración no limitante y con referencia a la Figura 1, se muestra el espectro de absorción de diferencia promedio (indicado en general 10) en un plano de polarización que se obtuvo para un compuesto fotocromático de acuerdo con una realización no limitante descrita en la presente memoria. El espectro de absorción promedio (indicado en general 11) es el espectro de absorción de diferencia promedio obtenido para el mismo compuesto fotocromático en el plano de polarización ortogonal.

Con base en los espectros de absorción de diferencia promedio obtenidos para el compuesto fotocromático, la relación de absorción promedio para el compuesto fotocromático se obtiene como sigue. La relación de absorción del compuesto fotocromático a cada longitud de onda en un rango predeterminado de longitudes de onda que corresponden a $\lambda_{\text{max-vis}}$ +/- 5 nanómetros (generalmente indicado como 14 en la figura 1), donde $\lambda_{\text{max-vis}}$ es la longitud de onda a la que el compuesto fotocromático tenía la absorbancia promedio más alta en cualquier plano, se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$AR_{\lambda_i} = Ab_{\lambda_i}^1 / Ab_{\lambda_i}^2 \quad \text{Ec. 1}$$

en la que AR_{λ_i} es la relación de absorción a la longitud de onda λ_i , $Ab_{\lambda_i}^1$ es la absorción promedio a la longitud de onda λ_i en la dirección de polarización (es decir, 0° o 90°) que tiene la mayor absorbancia y $Ab_{\lambda_i}^2$ es la absorción promedio a la longitud de onda λ_i en la dirección de polarización restante. Como se ha discutido anteriormente, la "relación de absorción" se refiere a la relación de la absorbancia de la radiación linealmente polarizada en un primer plano a la absorbancia de la misma radiación de longitud de onda linealmente polarizada en un plano ortogonal al primer plano, en el que el primer plano se toma como el plano con la absorbancia más alta.

La relación de absorción promedio ("AR") para el compuesto fotocromico se calcula entonces promediando las relaciones de absorción individuales obtenidas para las longitudes de onda dentro del rango predeterminado de longitudes de onda (es decir, $\lambda_{\text{max-vis}} \pm 5$ nanómetros) de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$AR = (\sum AR_{\lambda_i}) / n_i \quad \text{Ec. 2}$$

en la que AR es la relación de absorción promedio para el compuesto fotocromico, AR_{λ_i} son las relaciones de absorción individuales (como se determinó anteriormente en la Ec. 1) para cada longitud de onda dentro del rango predeterminado de longitudes de onda (es decir, $\lambda_{\text{max-vis}} \pm 5$ nanómetros) y n_i es el número de relaciones de absorción individuales promediadas.

Como se ha discutido anteriormente, los compuestos fotocromicos térmicamente reversibles convencionales están adaptados para conmutar desde un primer estado a un segundo estado en respuesta a la radiación actínica y para revertir de nuevo al primer estado en respuesta a la energía térmica. Más específicamente, los compuestos fotocromicos térmicamente reversibles convencionales son capaces de transformar desde una forma isomérica (por ejemplo y sin limitación, una forma cerrada) hasta otra forma isomérica (por ejemplo y sin limitación, una forma abierta) en respuesta a radiación actínica, y revertir de nuevo a la forma cerrada cuando se expone a la energía térmica. Sin embargo, como se discutió anteriormente, los compuestos fotocromicos térmicamente reversibles generalmente convencionales no demuestran fuertemente el dicroísmo.

Como se ha expuesto anteriormente, las realizaciones no limitantes descritas en la presente memoria proporcionan un compuesto fotocromico térmicamente reversible que tiene una relación de absorción promedio superior a 1,5 en al menos un estado como se determina de acuerdo con el PROCEDIMIENTO CELULAR y/o un compuesto fotocromico térmicamente reversible que puede usarse como un intermedio en la preparación de un compuesto fotocromico que tiene una relación de absorción superior a 1,5. De este modo, el compuesto fotocromico térmicamente reversible de acuerdo con esta realización no limitante puede mostrar propiedades fotocromicas útiles y/o propiedades fotocromicas y dicroicas útiles. Es decir, el compuesto fotocromico térmicamente reversible puede ser un compuesto térmicamente reversible, fotocromico y/o fotocromico-dicroico. Tal como se usa en la presente memoria con respecto a los compuestos fotocromicos descritos en la presente memoria, el término "fotocromico-dicroico" significa presentar tanto propiedades fotocromicas como dicroicas bajo ciertas condiciones, cuyas propiedades son al menos detectables por instrumentación.

De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, los compuestos fotocromicos térmicamente reversibles pueden ser compuestos fotocromico-dicroicos térmicamente reversibles que tienen una relación de absorción promedio que varía de 4 a 20, de 3 a 30, o de 2,0 a 50 en al menos un estado según lo determinado de acuerdo con el PROCEDIMIENTO CELULAR. Los expertos en la técnica apreciarán que cuanto mayor sea la relación de absorción promedio del compuesto fotocromico, más se polarizará linealmente el compuesto fotocromico. Por lo tanto, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, los compuestos fotocromicos térmicamente reversibles pueden tener cualquier relación de absorción promedio requerida para alcanzar un nivel deseado de polarización lineal.

Otra realización no limitante proporciona un compuesto fotocromico térmicamente reversible que está libre de oxazinas y adaptado para tener al menos un primer estado y un segundo estado, en el que el compuesto fotocromico tiene una relación de absorción promedio de al menos 1,5 en al menos un estado como se determina de acuerdo con el PROCEDIMIENTO CELULAR. Además, de acuerdo con esta realización no limitante, la relación de absorción promedio puede variar de 1,5 a 50 en al menos un estado determinado de acuerdo con el PROCEDIMIENTO CELULAR.

Los grupos y sustituyentes de los compuestos de la presente invención, tales como los representados por las Fórmulas I y II, y los compuestos relacionados que se describirán con más detalle aquí, y los compuestos e intermedios utilizados en su preparación, se describen con más detalle como sigue.

El anillo A de los compuestos de la presente invención, tal como los compuestos representados por la Fórmula I y la Fórmula II, puede en cada caso seleccionarse cada uno independientemente de arilo no sustituido, arilo sustituido, arilo de anillo condensado no sustituido, arilo de anillo condensado sustituido, heteroarilo no sustituido, y heteroarilo sustituido. Típicamente, el anillo A, aparte del grupo (R^1), se selecciona de arilo no sustituido, arilo de anillo condensado no sustituido y heteroarilo no sustituido (o arilo, arilo de anillo condensado y heteroarilo). Ejemplos de grupos arilo a partir de los cuales se puede seleccionar el Anillo-A incluyen, pero no se limitan a, fenilo y bifenilo. Ejemplos de grupos arilo de anillos condensados a partir de los cuales se puede seleccionar el Anillo-A incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos aromáticos policíclicos, tales como naftilo y antraceno. Ejemplos de grupos

heteroarilo a partir de los cuales se puede seleccionar el Anillo-A incluyen, pero no se limitan a, furanilo, piranilo y piridinilo.

Los grupos Q' y Q''' de los compuestos de la presente invención pueden, con algunas realizaciones, ser seleccionados cada uno independientemente de -N₃, -CN, -C(O)OR^a, -C=C-R^a, -C(R^a)=C(R^a)(R^a), -OC(O)R^a, -OC(O)OR^a, -SR^a, -OS(O₂)R^b y -C(O)NR^aR^a, en las que cada R^a se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido, cada uno opcional e independientemente interrumpidos con grupos divalentes como se ha descrito anteriormente en la presente memoria descriptiva. Con algunas realizaciones, para Q' y Q'', cada grupo R^a se selecciona independientemente de hidrógeno, un grupo alquilo no sustituido o sustituido que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, un grupo arilo no sustituido o sustituido, un grupo alqueno o alquino no sustituido o sustituido que tiene de 2 a 18 átomos de carbono, en el que dichos sustituyentes se eligen de halo e hidroxilo y R^b se selecciona de un grupo alquilo perfluorado que tiene de 1 a 18 átomos de carbono. Ejemplos de grupos alquilo perfluorados incluyen, pero no se limitan a, perfluorometilo (-CF₃), perfluoroetilo (-CF₂CF₃), perfluoropropilo, incluyendo perfluoro-propilo, perfluoro-isopropilo, perfluorobutilo incluyendo isómeros de los mismos, tales como perfluoro- n-butilo y perfluoro-t-butilo, y perfluorooctilo, incluyendo isómeros de los mismos.

Con algunas realizaciones adicionales de la presente invención, para Q' y Q''', cada grupo R^a se selecciona independientemente de hidrógeno y un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y R^b se selecciona de un grupo alquilo perfluorado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

Los grupos Q' y Q'', con algunas realizaciones, pueden seleccionarse cada uno independientemente de bromo, flúor, cloro, -N₃, -NR^aR^a, -N(R^a)C(O)Q'', Q'', -C(O)OR^a, -C≡C-R^a, -C(R^a)=C(R^a)(R^a), -OC(O)R^a, -OC(O)OR^a, -SR^a, -OS(O₂)R^b, -C(O)NR^aR^a. Cada grupo R^a puede seleccionarse independientemente de hidrógeno, un grupo alquilo no sustituido o sustituido que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, un grupo arilo no sustituido o sustituido, un grupo alqueno o alquino no sustituido o sustituido que tiene de 2 a 18 átomos de carbono en el que dichos sustituyentes se escogen de halo e hidroxilo, Alternativamente, dos grupos R^a pueden unirse con -N y un heteroátomo adicional seleccionado de N y O para formar un heterocicloalquilo. El grupo R^b puede seleccionarse de un grupo alquilo perfluorado que tiene de 1 a 18 átomos de carbono. El grupo Q'' se puede seleccionar de -OH, -NR^aR^a, -C(O)OR^a, -SR^a, y un arilo opcionalmente sustituido, en el que los sustituyentes se seleccionan de -OH, -NR^aR^a, -C(O)OR^a, -SR^a.

Con realizaciones adicionales, Q' y Q'' se seleccionan independientemente de bromo, cloro, -NR^aR^a y -C(O)OR^a. Cada R^a se selecciona independientemente de hidrógeno y un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Alternativamente, dos grupos R^a se unen con -N y un átomo de N adicional para formar un heterocicloalquilo. El grupo R^b se selecciona de un grupo alquilo perfluorado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

Con algunas realizaciones de la presente invención, Q'' no se selecciona del agente de alargamiento L.

El grupo R⁵ de los compuestos de anillo condensados con indeno de la presente invención, tales como los representados por la Fórmula I anterior, y la Fórmula Ia (como se describirá adicionalmente en la presente memoria), se pueden seleccionar de hidrógeno, -C(O)-R¹³ o -S(O₂)R¹³, en las que R¹³ es hidrocarbilo o halohidrocarbilo. Con algunas realizaciones, R⁵ se selecciona de hidrógeno y -C(O)-R¹³. Típicamente, R¹³ se puede seleccionar de grupos C₁-C₁₂ o C₁-C₆ alquilo o grupos perhaloalquilo, tales como grupos perfluoroalquilo.

Para los compuestos de anillo condensados con indeno, tales como los representados por la Fórmula I, y los compuestos pirano de anillo condensados con indeno, tal como representados por la Fórmula II, de la presente invención, R¹ para cada i, y R² para cada t, son cada uno independientemente seleccionados de: (a) -C(O)X₂₄; (b) -OX₇ y -N(X₇)₂; (c) -SX₁₁; (d) un anillo que contiene nitrógeno representado por la Fórmula i, como se describirá con más detalle en esta memoria; (e) un grupo representado por la fórmula ii y iii, como se describirá con más detalle en la presente memoria; (f) o grupos R¹ inmediatamente adyacentes, y grupos R² inmediatamente adyacentes, en cada caso independientemente juntos forman un grupo representado por la Fórmula vii, viii o ix, como se describirá con más detalle en esta memoria; (g) un agente de alargamiento L representado por la Fórmula III, como se describirá con más detalle en esta memoria; y (h) un grupo B, como se describirá con más detalle en la presente memoria.

Con algunas realizaciones, R¹ para cada i, y R² para cada t, se seleccionan cada uno independientemente de, (a) -C(O)X₂₄, en la que X₂₄ se elige de un agente de alargamiento L (como se describirá más adelante en esta memoria), hidroxilo, C₁-C₁₈ alquilo, C₁-C₁₈ alcoxi, fenilo que está sin sustituir o monosustituido con C₁-C₁₈ alquilo o C₁-C₁₈ alcoxi, amino que está sin sustituir, mono- o disustituido con al menos uno de C₁-C₁₈ alquilo, fenilo, bencilo y naftilo.

Con algunas realizaciones adicionales, R¹ para cada i, y R² para cada t, se seleccionan cada uno independientemente de, (a) -C(O)X₂₄, en la que X₂₄ se selecciona de un agente de alargamiento L (como se describirá además en esta memoria), hidroxilo, C₁-C₁₂ alquilo, C₁-C₁₂ alcoxi, fenilo que está no sustituido o monosustituido con C₁-C₆ alquilo o C₁-C₆alcoxi, amino que está no sustituido, mono- o disustituido al menos uno de C₁-C₆ alquilo, fenilo, bencilo, y naftilo.

De acuerdo con realizaciones adicionales, R¹ para cada i, y R² para cada t, se seleccionan cada uno independientemente de, (a) -C(O)X₂₄, en la que X₂₄ se selecciona de hidroxilo, C₁-C₆ alquilo, C₁-C₆ alcoxi, fenilo que está no sustituido o mono sustituido con C₁-C₆ alquilo o C₁-C₆alcoxi, amino que está no sustituido, mono- o disustituido al menos uno de C₁-C₆ alquilo, fenilo, bencilo, y naftilo.

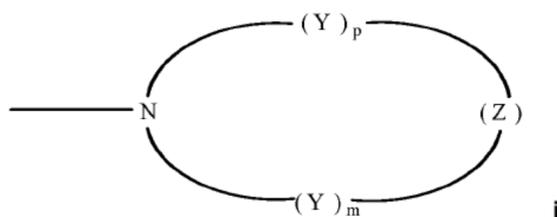
Con algunas realizaciones, R^1 para cada i , y R^2 para cada t , se seleccionan cada uno independientemente de, (b) $-OX_7$ y $-N(X_7)_2$, en la que cada X_7 es independientemente escogido de cuatro categorías de grupos (i), (ii), (iii), y (iv). Con algunas realizaciones, X_7 se selecciona de, (i) hidrógeno, un agente de alargamiento L (como se describirá además en esta memoria), C_1-C_{18} alquilo, C_1-C_{18} acilo, $fenil(C_1-C_{18})alquilo$, $fenil(C_1-C_{18})alquilo$ sustituido con mono(C_1-C_{18})alquilo, $fenil(C_1-C_{18})alcoxi$; $C_1-C_{18}alcoxi(C_1-C_{18})alquilo$; C_3-C_{10} cicloalquilo; C_3-C_{10} cicloalquilo sustituido con mono(C_1-C_{18})alquilo, $C_1-C_{18}haloalquilo$, alilo, benzoilo, benzoilo mono-sustituido, naftoilo o naftoilo mono-sustituido, en el que cada uno de dichos sustituyentes benzoilo y naftoilo se eligen independientemente de C_1-C_{18} alquilo, y C_1-C_{18} alcoxi. Cada X_7 puede ser independientemente escogido de, (ii) $-CH(X_8)X_9$, en la que X_8 se selecciona de hidrógeno, un agente de alargamiento L, o C_1-C_{18} alquilo, y X_9 se selecciona de un agente de alargamiento L, $-CN$, $-CF_3$, o $-COOX_{10}$, en la que X_{10} se selecciona de hidrógeno, un agente de alargamiento L (como se describirá además en esta memoria), o C_1-C_{18} alquilo. Cada X_7 puede ser independientemente escogido de, (iii) $-C(O)X_6$, en la que X_6 se selecciona de al menos uno de, hidrógeno, un agente de alargamiento L (como se describirá además en esta memoria), C_1-C_{18} alcoxi, fenoxi que está no sustituido, mono, o di-sustituido con C_1-C_{18} alquilo o C_1-C_{18} alcoxi, un grupo arilo que está no sustituido, mono- o disustituido con C_1-C_{18} alquilo o C_1-C_{18} alcoxi, un grupo amino que está no sustituido, mono- o disustituido con C_1-C_{18} alquilo, y un grupo fenilamino que está no sustituido, mono- o disustituido con C_1-C_{18} alquilo o C_1-C_{18} alcoxi. Además, cada X_7 puede ser independientemente escogido de, (iv) $tri(C_1-C_{18})alquilsililo$, $tri(C_1-C_{18})alquilsililoxi$, $tri(C_1-C_{18})alcoxisililo$, $tri(C_1-C_{18})alcoxisililoxi$, $di(C_1-C_{18})alquil(C_1-C_{18}alcoxi)sililo$, $di(C_1-C_{18})alquil(C_1-C_{18}alcoxi)sililoxi$, $di(C_1-C_{18})alcoxi(C_1-C_{18}alquil)sililo$ o $di(C_1-C_{18})alcoxi(C_1-C_{18}alquil)sililoxi$.

Con realizaciones adicionales de la presente invención, R^1 para cada i , y R^2 para cada t , se seleccionan cada uno independientemente de, (b) $-OX_7$ y $-N(X_7)_2$, en la que cada X_7 es independientemente escogido de, (i) hidrógeno, un agente de alargamiento L, C_1-C_{12} alquilo, C_1-C_{12} acilo, $fenil(C_1-C_{12})alquilo$, $fenil(C_1-C_{12})alquilo$ sustituido con mono(C_1-C_{12})alquilo, $fenil(C_1-C_{12})alquilo$ sustituido con mono(C_1-C_{12} alcoxi); $C_1-C_{12}alcoxi(C_1-C_{12})alquilo$; C_3-C_7 cicloalquilo; C_3-C_7 cicloalquilo sustituido con mono(C_1-C_{12})alquilo, $C_1-C_{12}haloalquilo$, alilo, benzoilo, benzoilo mono-sustituido, naftoilo o naftoilo mono-sustituido, en el que cada uno de dichos sustituyentes benzoilo y naftoilo se eligen independientemente de C_1-C_6 alquilo, y C_1-C_6 alcoxi. Cada X_7 también se puede seleccionar independientemente de, (ii) $-CH(X_8)X_9$, en la que X_8 se selecciona de hidrógeno, un agente de alargamiento L, o C_1-C_{12} alquilo; y X_9 se selecciona de un agente de alargamiento L, $-CN$, $-CF_3$, o $-COOX_{10}$, en la que X_{10} se selecciona de hidrógeno, un agente de alargamiento L, o C_1-C_{12} alquilo. Cada X_7 puede seleccionarse además de, (iii) $-C(O)X_6$, en la que X_6 se selecciona de al menos uno de, hidrógeno, un agente de alargamiento L, C_1-C_{12} alcoxi, fenoxi que está no sustituido, mono, o di-sustituido con C_1-C_{12} alquilo o C_1-C_{12} alcoxi, un grupo arilo que está no sustituido, mono- o disustituido con C_1-C_6 alquilo o C_1-C_6 alcoxi, un grupo amino que está no sustituido, mono- o disustituido con C_1-C_6 alquilo, y un grupo fenilamino que está no sustituido, mono- o disustituido con C_1-C_6 alquilo o C_1-C_6 alcoxi.

Con realizaciones adicionales de la presente invención, R^1 para cada i , y R^2 para cada t , se seleccionan cada uno independientemente de, (b) $-OX_7$ y $-N(X_7)_2$, en la que cada X_7 es independientemente escogido de, (i) hidrógeno, C_1-C_6 alquilo, C_1-C_6 acilo, $fenil(C_1-C_6)alquilo$, $fenil(C_1-C_6)alquilo$ sustituido con mono(C_1-C_6)alquilo, $fenil(C_1-C_6)alquilo$ sustituido con mono(C_1-C_6)alcoxi; $C_1-C_6alcoxi(C_1-C_6)alquilo$; C_3-C_5 cicloalquilo; C_3-C_5 cicloalquilo sustituido con mono(C_1-C_6)alquilo, $C_1-C_6haloalquilo$, alilo, benzoilo, benzoilo mono-sustituido, naftoilo o naftoilo mono-sustituido, en el que cada uno de dichos sustituyentes benzoilo y naftoilo se eligen independientemente de C_1-C_3 alquilo, y C_1-C_3 alcoxi. Cada X_7 también se puede seleccionar de, (ii) $-CH(X_8)X_9$, en la que X_8 se selecciona de hidrógeno o C_1-C_6 alquilo; y X_9 se selecciona de $-CN$, $-CF_3$, o $-COOX_{10}$, en la que X_{10} se selecciona de hidrógeno o C_1-C_6 alquilo. Cada X_7 también se puede seleccionar además de, (iii) $-C(O)X_6$, en la que X_6 se selecciona de hidrógeno, C_1-C_{12} alcoxi, fenoxi que está no sustituido, mono, o di-sustituido con C_1-C_6 alquilo o C_1-C_6 alcoxi, un grupo arilo que está no sustituido, mono- o disustituido con C_1-C_3 alquilo o C_1-C_3 alcoxi, un grupo amino que está no sustituido, mono- o disustituido con C_1-C_3 alquilo, y un grupo fenilamino que está no sustituido, mono- o disustituido con C_1-C_3 alquilo o C_1-C_3 alcoxi.

Con algunas realizaciones, R^1 para cada i , y R^2 para cada t , se seleccionan cada uno independientemente de, (c) $-SX_{11}$, en la que X_{11} se selecciona de hidrógeno, un agente de alargamiento L, C_1-C_{18} alquilo, $C_1-C_{18}haloalquilo$, un grupo arilo que está no sustituido o mono- o di-sustituido con C_1-C_{18} alquilo, $C_1-C_{18}alcoxi$, o halógeno. El grupo X_{11} de $-SX_{11}$ también se puede seleccionar de C_1-C_6 alquilo, $C_1-C_6haloalquilo$, un grupo arilo (tal como un grupo fenilo) que está no sustituido o mono- o disustituido con C_1-C_6 alquilo, C_1-C_6 alcoxi, o halógeno, tal como cloro, bromo o fluoro.

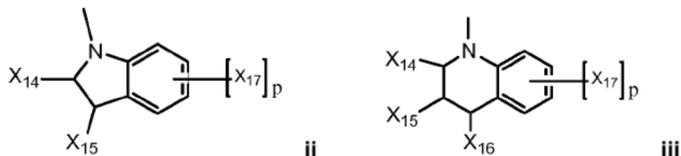
Con algunas realizaciones, R^1 para cada i , y R^2 para cada t , se seleccionan cada uno independientemente de, (d) un anillo que contiene nitrógeno representado por la siguiente Fórmula i:



Con referencia a la Fórmula i, cada $-Y-$ se escoge independientemente para cada aparición de $-CH_2-$, $-CH(R_{13}')$, $-C(R_{13}')_2-$, $-CH(aril)-$, $-C(aril)_2-$, y $-C(R_{13}')(aril)-$, y Z es $-Y-$, $-O-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-SO_2-$, $-NH-$, $-N(R_{13}')-$, o $-N(aril)-$, en las que

cada R_{13}' es independientemente un grupo de alargamiento L, o C_1 - C_{20} alquilo (por ejemplo, C_1 - C_{12} alquilo o C_1 - C_6 alquil), cada arilo es independientemente fenilo o naftilo, m es un número entero 1, 2 o 3, y p es un número entero 0, 1, 2, o 3, con la condición de que cuando p es 0, Z es -Y-.

- 5 Con realizaciones adicionales, R^1 para cada i, y R^2 para cada t, se seleccionan cada uno independientemente de, (e) un grupo representado por la siguiente Fórmula ii o Fórmula iii,

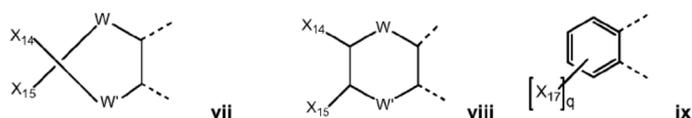


- 10 Con referencia a la Fórmulas ii y iii, X_{14} , X_{15} , y X_{16} se escoge independientemente para cada aparición de hidrógeno, un agente de alargamiento L, C_1 - C_{18} alquilo, fenilo o naftilo, o X_{14} y X_{15} juntos forman un anillo de 5 a 8 átomos de carbono, p es un número entero escogido de 0, 1, o 2, y X_{17} se escoge independientemente para cada aparición de un agente de alargamiento L, C_1 - C_{18} alquilo, C_1 - C_{18} alcoxi, o halógeno.

- 15 De acuerdo con realizaciones adicionales, R^1 para cada i, y R^2 para cada t, se seleccionan cada uno independientemente de, un grupo representado por la Fórmula ii o Fórmula iii, como se muestra arriba, en la que X_{14} , X_{15} , y X_{16} se escoge independientemente para cada aparición de hidrógeno, un agente de alargamiento L, C_1 - C_{12} alquilo, fenilo o naftilo, o X_{14} y X_{15} juntos forman un anillo de 5 a 7 átomos de carbono; p es un número entero escogido de 0, 1, o 2, y X_{17} se escoge independientemente para cada aparición de un agente de alargamiento L, C_1 - C_{12} alquilo, C_1 - C_{12} alcoxi, o halógeno.

- 20 De acuerdo con realizaciones adicionales, R^1 para cada i, y R^2 para cada t, se seleccionan cada uno independientemente de, un grupo representado por la Fórmula ii o Fórmula iii, como se muestra arriba, en la que X_{14} , X_{15} , y X_{16} se escoge independientemente para cada aparición de hidrógeno, C_1 - C_6 alquilo, o fenilo o X_{14} y X_{15} juntos forman un anillo de 5 a 7 átomos de carbono; p es un número entero escogido de 0, 1, o 2, y X_{17} se escoge independientemente para cada aparición de C_1 - C_6 alquilo, C_1 - C_6 alcoxi, o halógeno.

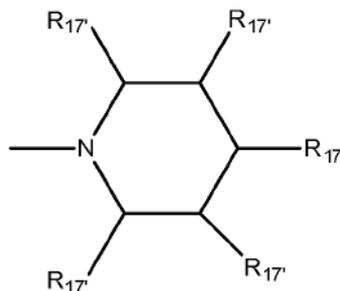
De acuerdo con algunas realizaciones, grupos R^1 inmediatamente adyacentes, y grupos R^2 inmediatamente adyacentes, en cada caso independientemente forman un grupo representado por la siguientes Fórmulas vii, viii, o ix,



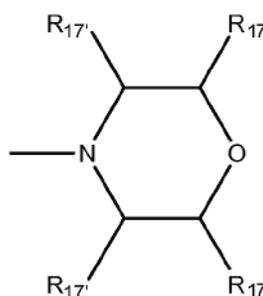
- 25 Con referencia a la Fórmulas vii y viii, W y W' W y W' Se escoge independientemente para cada aparición de -O-, -N(X_7)-, -C(X_{14})-, y -C(X_{17})-. Con referencia adicional a las Fórmulas vii, viii, y ix, X_{14} y X_{15} se escoge independientemente para cada aparición de hidrógeno, un agente de alargamiento L, C_1 - C_{18} alquilo, fenilo o naftilo, o X_{14} y X_{15} juntos forman un anillo de 5 a 8 átomos de carbono; y X_{17} se escoge independientemente para cada aparición de un agente de alargamiento L, C_1 - C_{18} alquilo, C_1 - C_{18} alcoxi, o halógeno. Con referencia a la Fórmula ix, q es un número entero escogido de 0, 1, 2, 3, y 4.
- 30

En el caso de algunas realizaciones de la presente invención, el anillo que contiene nitrógeno representado por la Fórmula i, puede ser representado alternativamente por la siguientes Fórmulas-(XI) y -(XII).

Fórmula-(XI)



Fórmula-(XII)

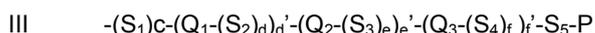


En el caso de las Fórmulas -(XI) y -(XII), R^{17'} es en cada caso independientemente seleccionado de hidrógeno o alquilo, tal como C₁-C₆ alquilo, u opcionalmente arilo sustituido, tal como fenilo opcionalmente sustituido, y correspondientemente, el anillo que contiene nitrógeno se selecciona de piperidenilo sustituido o no sustituido (por ejemplo, Fórmula -XI), y/o morfolinilo sustituido o no sustituido (por ejemplo, Fórmula -XII).

De acuerdo con realizaciones adicionales de la presente invención, grupos R¹ inmediatamente adyacentes, y grupos R² inmediatamente adyacentes, en cada caso independientemente forman un grupo representado por la Fórmulas vii, viii, o ix, como se muestra arriba, en la que W y W' Se escoge independientemente para cada aparición de -O-, -N(X₇)-, -C(X₁₄)-, y -C(X₁₇)-. Los grupos X₁₄ y X₁₅ se escogen cada uno independientemente para cada aparición de hidrógeno, un agente de alargamiento L, C₁-C₁₂ alquilo, fenilo o naftilo, o X₁₄ y X₁₅ juntos forman un anillo de 5 a 7 átomos de carbono; y X₁₇ se escoge independientemente para cada aparición de un agente de alargamiento L, C₁-C₁₂ alquilo, C₁-C₁₂ alcoxi, o halógeno. Además, q es un número entero escogido de 0 a 3.

De acuerdo con realizaciones además adicionales de la presente invención, grupos R¹ inmediatamente adyacentes, y grupos R² inmediatamente adyacentes, en cada caso independientemente forman un grupo representado por la Fórmulas vii, viii, o ix, como se muestra arriba, en la que W y W' Se escoge independientemente para cada aparición de -O-, -N(X₇)-, -C(X₁₄)-, y -C(X₁₇)-. The X₁₄ y X₁₅ groups Se escoge independientemente para cada aparición de hidrógeno, C₁-C₆ alquilo, fenilo o naftilo, o X₁₄ y X₁₅ juntos forman un anillo de 5 a 7 átomos de carbono; y X₁₇ se escoge independientemente para cada aparición de C₁-C₆ alquilo, C₁-C₆ alcoxi, o halógeno. Además, q es un número entero escogido de 0 a 3.

Los diversos grupos de compuestos de anillo condensados con indeno y compuestos pirano de anillo condensados con indeno de la presente invención, que incluyen R¹ para cada i, R² para cada t, pueden incluir cada uno independientemente o ser seleccionados de, un agente de alargamiento L representado por lo siguiente Fórmula III,



Tal como se usa en la presente memoria y en las reivindicaciones, el término "agente de alargamiento L" y términos similares, tales como agente de alargamiento y grupo de alargamiento, significan en cada caso un grupo que se selecciona independientemente de un grupo representado por la fórmula III como se ha indicado anteriormente y tal como se describe con más detalle como sigue.

Tal como se usa en la presente memoria, el término "unido" significa enlazado directamente a o indirectamente enlazado a través de otro grupo. Por lo tanto, por ejemplo, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en la presente memoria, L puede estar enlazado directamente a los compuestos de la presente invención como un sustituyente en el compuesto, o L puede ser un sustituyente en otro grupo (tal como un grupo representado por R¹) que está enlazado directamente al compuesto (es decir, L está indirectamente enlazado al compuesto). Aunque no se limita en la presente memoria, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, L puede unirse al compuesto de manera que se extienda o alargue el compuesto en un estado activado de tal manera que se mejora

la relación de absorción del compuesto extendido (por ejemplo, el compuesto fotocromico) en comparación con el compuesto en ausencia de un agente de alargamiento. Aunque no se limita en la presente memoria, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, la ubicación de unión de L sobre el compuesto puede elegirse de tal manera que L alargue el compuesto en por lo menos una de una dirección paralela a o una dirección perpendicular a un momento de dipolo de transición teórico de la forma activada del compuesto. Los compuestos de la presente invención pueden tener al menos un grupo Q' o Q'' en las posiciones indicadas, y opcionalmente uno o más grupos L. Tal como se usa en la presente memoria, el término "momento de dipolo de transición teórico" se refiere a polarización dipolar transitoria creada por la interacción de la radiación electromagnética con la molécula, véase, por ejemplo, IUPAC Compendium of Chemical Technology, 2ª Ed., International Union of Pure and Applied Chemistry (1997).

Con algunas realizaciones, cada Q₁, Q₂, y Q₃ de Fórmula III se escoge independientemente para cada aparición de, un grupo divalente escogido de, un grupo aromático no sustituido o sustituido, un grupo alicíclico no sustituido o sustituido, un grupo heterocíclico no sustituido o sustituido, y mezclas de los mismos. Los sustituyentes Q₁, Q₂, y Q₃ pueden ser escogidos de, un grupo representado por P, mesógenos de cristal líquido, halógeno, poli(C₁-C₁₈alcoxi), C₁-C₁₈alcoxycarbonilo, C₁-C₁₈alquilcarbonilo, C₁-C₁₈alcoxycarbonilo, ariloxycarbonilo, perfluoro(C₁-C₁₈alcoxi), perfluoro(C₁-C₁₈alcoxycarbonilo), perfluoro(C₁-C₁₈alquilcarbonilo), perfluoro(C₁-C₁₈alquilamino), di-(perfluoro(C₁-C₁₈alcoxi)amino), perfluoro(C₁-C₁₈alquiltio), C₁-C₁₈alquiltio, C₁-C₁₈acetil, C₃-C₁₀cicloalcoxi, C₃-C₁₀cicloalcoxi, un grupo C₁-C₁₈alquilo de cadena recta o ramificada que está mono-sustituido con ciano, halo, o C₁-C₁₈alcoxi, o poli-sustituido con halo, y un grupo que comprende una de las siguientes fórmulas: -M(T)_(t-1) y -M(OT)_(t-1), en las que M se selecciona de aluminio, antimonio, tántalo, titanio, zirconio y silicio, T se selecciona de radicales organofuncionales, radicales de hidrocarburo organofuncionales, radicales de hidrocarburo alifáticos y radicales de hidrocarburo aromáticos, y t es la valencia de M.

Los subíndices c, d, e, y f de Fórmula -III son cada uno independientemente un número entero seleccionado de 0 a 20, incluidos de los valores citados. Los grupos S₁, S₂, S₃, S₄, y S₅ de Fórmula -III Son cada uno independientemente para cada aparición una unidad espaciadora escogida de las siguientes categorías (1), (2) y (3). Las unidades espaciadoras de categoría (1) incluyen, -(CH₂)_g-, -(CF₂)_h-, -Si(Z')₂(CH₂)_g-, -(Si(CH₃)₂O)_h-, en la que cada Z' se selecciona independientemente de hidrógeno, C₁-C₁₈alquilo, C₃-C₁₀cicloalquilo y arilo; g se escoge independientemente para cada aparición de 1 a 20; h es un número entero de 1 a 16 inclusive. Las unidades espaciadoras de categoría (2) incluyen, -N(Z)-, -C(Z)=C(Z)-, -C(Z)=N-, -C(Z')-C(Z')- o un enlace sencillo, en las que Z se escoge independientemente para cada aparición de hidrógeno, C₁-C₁₈alquilo, C₃-C₁₀cicloalquilo y arilo, y Z' se escoge independientemente para cada aparición de C₁-C₁₈alquilo, C₃-C₁₀cicloalquilo y arilo. Las unidades espaciadoras de categoría (3) incluyen, -O-, -C(O)-, -C≡C-, -N=N-, -S-, -S(O)-, -S(O)(O)-, -(O)S(O)-, -O(O)S(O)-, o un residuo de C₁-C₂₄alquilenos de cadena recta o ramificada, estando dicho residuo de C₁-C₂₄alquilenos no sustituido, mono-sustituido por, ciano o halo, o poli-sustituido por halo. Con respecto a las unidades espaciadoras a partir de las cuales pueden escogerse S₁, S₂, S₃, S₄ y S₅, está la condición de que cuando dos unidades espaciadoras que comprenden heteroátomos están enlazadas entre sí, las unidades espaciadoras están enlazadas de tal manera que los heteroátomos no están directamente enlazados uno con otro. Con respecto a las unidades espaciadoras a partir de las cuales pueden escogerse S₁, S₂, S₃, S₄ y S₅, está la condición adicional de que cuando S₁ está enlazado a un compuesto de la presente invención, tal como la Fórmula I, y S₅ está enlazado a P, S₁ y S₅ están en cada caso enlazados de tal manera que dos heteroátomos no están directamente enlazados entre sí.

Con referencia adicional a la Fórmula -III, P se selecciona de: hidroxilo, amino, C₂-C₁₈alqueno, C₂-C₁₈alquino, azido, sililo, siloxi, sililhidruro, (tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi, tio, isocianato, tioisocianato, acrililoxi, metacrililoxi, 2-(acrililoxi)etilcarbamil, 2-(metacrililoxi)etilcarbamil, aziridinilo, aliloxycarbonilo, epoxi, ácido carboxílico, éster carboxílico, acrililoamino, metacrililoamino, aminocarbonilo, C₁-C₁₈alquilaminocarbonilo, aminocarbonilo(C₁-C₁₈alquilo), C₁-C₁₈alquiloalcoxycarbonilo, halocarbonilo hidrógeno, arilo, hidroxilo(C₁-C₁₈alquilo), C₁-C₁₈alquilo, C₁-C₁₈alcoxi, amino(C₁-C₁₈alquilo), C₁-C₁₈alquilamino, di-(C₁-C₁₈alquilamino), C₁-C₁₈alquil(C₁-C₁₈alcoxi), C₁-C₁₈alcoxi(C₁-C₁₈alcoxi), nitro, poli(C₁-C₁₈alquil éter), (C₁-C₁₈alquil(C₁-C₁₈alcoxi)alquilo), polietileno, polipropileno, etileno, acrililo, acrililo(C₁-C₁₈alquilo), metacrililo, metacrililo(C₁-C₁₈alquilo), 2-cloroacrililo, 2-fenilacrililo, acrililoifenilo, 2-cloroacrililoamino, 2-fenilacrililoaminocarbonilo, oxetanilo, glicidilo, ciano, isocianato(C₁-C₁₈alquilo), éster de ácido itacónico vinil éter, vinil éster, un derivado de estireno, polímeros de cristal líquido de cadena principal y de cadena lateral, derivados de siloxano, derivados de etilenoimina, derivados de ácido maleico, derivados de ácido fumárico, derivados de ácido cinámico no sustituido, derivados de ácido cinámico que están sustituidos con al menos uno de metilo, metoxi, ciano y halógeno, o grupos monovalentes o divalentes quirales no o quirales sustituidos o no sustituidos escogidos de radicales esteroideos, radicales terpenoides, radicales alcaloides y mezclas de los mismos, en los que los sustituyentes se escogen independientemente de C₁-C₁₈alquilo, C₁-C₁₈alcoxi, amino, C₃-C₁₀cicloalquilo, C₁-C₁₈alquil(C₁-C₁₈alcoxi), fluoro(C₁-C₁₈alquilo), ciano, ciano(C₁-C₁₈alquilo), ciano(C₁-C₁₈alcoxi) o mezclas de los mismos, o P Es una estructura que tiene de 2 a 4 grupos reactivos, o P es un precursor de polimerización de metátesis de apertura de anillo no sustituido o sustituido, o P es un compuesto fotocromico sustituido o no sustituido.

Los subíndices d', e' y f' de Fórmula -III pueden ser cada uno independientemente escogidos de 0, 1, 2, 3, y 4, con la condición de que la suma de d' + e' + f' es al menos 1 en algunas realizaciones, o al menos 2 en algunas realizaciones adicionales, o al menos 3 en algunas realizaciones adicionales.

De acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en la presente memoria, cuando P es un grupo polimerizable, el grupo polimerizable puede ser cualquier grupo funcional adaptado para participar en una reacción de polimerización. Ejemplos no limitantes de reacciones de polimerización incluyen los descritos en la definición de "polimerización" en Hawley's Condensed Chemical Dictionary Thirteenth Edition, 1997, John Wiley & Sons, páginas 901-902, cuya descripción se incorpora en la presente memoria como referencia. Por ejemplo, aunque no se limitan en la presente memoria, las reacciones de polimerización incluyen: "polimerización por adición", en la que los radicales libres son los agentes iniciadores que reaccionan con el doble enlace de un monómero añadiéndolo a un lado produciendo al mismo tiempo un nuevo electrón libre por otro lado; "polimerización por condensación", en la que dos moléculas que reaccionan se combinan para formar una molécula más grande con eliminación de una molécula pequeña, tal como una molécula de agua; y "polimerización por acoplamiento oxidativo". Además, los ejemplos no limitantes de grupos polimerizables incluyen hidroxilo, acriloxi, metacriloxi, 2-(acriloxi)etilcarbamilato, 2-(metacriloxi)etilcarbamilato, isocianato, aziridina, alilcarbonato y epoxi, por ejemplo, oxiranilmetilo.

De acuerdo con realizaciones adicionales no limitantes, P se puede elegir de un polímero de cristal líquido de cadena principal o de cadena lateral y un mesógeno de cristal líquido. Tal como se usa en la presente memoria, el término "mesógeno" de cristal líquido significa moléculas de cristal líquido similares a barras rígidas o similares a discos. Además, tal como se usa en la presente memoria, el término "polímero de cristal líquido de cadena principal" se refiere a un polímero que tiene mesógenos de cristal líquido dentro de la estructura del esqueleto (es decir, la cadena principal) del polímero. Como se usa en la presente memoria, el término polímero de cristal líquido de cadena lateral se refiere a un polímero que tiene mesógenos de cristal líquido unidos al polímero en las cadenas laterales. Aunque no se limita en la presente memoria, generalmente, los mesógenos están constituidos por dos o más anillos aromáticos que restringen el movimiento de un polímero de cristal líquido. Ejemplos de mesógenos de cristal líquido similares a barras adecuadas incluyen sin limitación: ésteres aromáticos sustituidos o no sustituidos, compuestos aromáticos lineales sustituidos o no sustituidos y terfenilos sustituidos o no sustituidos.

De acuerdo con otra realización no limitante, P se puede elegir de un radical esteroide, por ejemplo y sin limitación, un compuesto colesterólico.

Con algunas realizaciones de la presente invención, R^1 para cada i, y R^2 para cada t, se seleccionan cada uno independientemente de un grupo B. Con algunas realizaciones, el grupo B se puede seleccionar de (i) hidrógeno, C_1-C_{18} alquilo, C_2-C_{18} alquilideno, C_2-C_{18} alquilidino, vinilo, C_3-C_{10} cicloalquilo, C_1-C_{18} haloalquilo, alilo, halógeno, y bencilo que está no sustituido o mono-sustituido con al menos uno de C_1-C_{18} alquilo y C_1-C_{18} alcoxi. Con realizaciones adicionales, el grupo B puede ser seleccionado de (i) C_1-C_{12} alquilo, C_3-C_7 cicloalquilo, C_1-C_{12} haloalquilo y bencilo que está no sustituido o mono-sustituido con al menos uno de C_1-C_6 alquilo y C_1-C_6 alcoxi. Con todavía realizaciones adicionales, el grupo B puede ser seleccionado de (i) C_1-C_6 alquilo, C_3-C_5 cicloalquilo, C_1-C_6 haloalquilo y bencilo que está no sustituido o mono-sustituido con al menos uno de C_1-C_3 alquilo y C_1-C_3 alcoxi.

De acuerdo con realizaciones de la presente invención, el grupo B se puede seleccionar de (ii)fenilo que está monosustituido en la posición para con al menos un sustituyente elegido de: C_1-C_{18} alcoxi, C_1-C_{20} alquileno de cadena recta o ramificada, C_1-C_4 polioialquileno de cadena recta o ramificada, C_3-C_{20} alquileno cíclico, fenileno, naftileno, fenileno sustituido con C_1-C_{18} alquilo, mono- o poli-uretano(C_1-C_{20})alquileno, mono- o poliéster(C_1-C_{20})alquileno, mono- o poli-carbonato(C_1-C_{20})alquileno, polisilanileno, polisiloxanileno y mezclas de los mismos, en el que al menos un sustituyente está conectado a un grupo arilo de un material fotocromático.

Con algunas realizaciones adicionales, el grupo B se puede seleccionar de (iii) $-CH(CN)_2$ y $-CH(COOX_1)_2$, en donde X_1 se selecciona de al menos uno de hidrógeno, un agente de alargamiento L, C_1-C_{18} alquilo que está no sustituido o mono-sustituido con fenilo, fenil(C_1-C_{18})alquilo que está mono-sustituido con C_1-C_{18} alquilo, C_1-C_{18} haloalquilo o C_1-C_{18} alcoxi, y un grupo arilo que está no sustituido, mono- o disustituido, en el que cada sustituyente arilo es independientemente escogido de C_1-C_{18} alquilo y C_1-C_{18} alcoxi, y el agente de alargamiento L. Con algunas realizaciones adicionales, el grupo B puede ser seleccionado de $-CH(CN)_2$ y $-CH(COOX_1)_2$, en la que X_1 se selecciona de al menos uno de hidrógeno, un agente de alargamiento L, C_1-C_{12} alquilo que está no sustituido o mono-sustituido con fenilo, fenil(C_1-C_6)alquilo que está mono-sustituido con C_1-C_6 alquilo o C_1-C_6 alcoxi, y un grupo arilo que está no sustituido, mono- o disustituido, en el que cada sustituyente arilo es independientemente escogido de C_1-C_6 alquilo y C_1-C_6 alcoxi; y el agente de alargamiento L. Con además realizaciones adicionales, el grupo B se puede seleccionar de $-CH(CN)_2$ y $-CH(COOX_1)_2$, en la que X_1 se selecciona de hidrógeno, C_1-C_6 alquilo que está no sustituido o mono-sustituido con fenilo, fenil(C_1-C_3)alquilo que está mono-sustituido con C_1-C_3 alquilo o C_1-C_3 alcoxi, y un grupo arilo que está no sustituido, mono- o disustituido, en el que cada sustituyente arilo es independientemente escogido de C_1-C_3 alquilo y C_1-C_3 alcoxi; y el agente de alargamiento L.

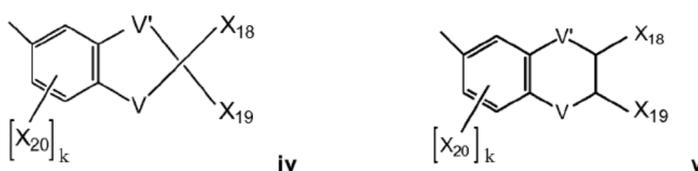
Con algunas realizaciones, el grupo B se puede seleccionar de (iv) $-CH(X_2)(X_3)$. El grupo X_2 puede elegirse de al menos uno de hidrógeno, un agente de alargamiento L, C_1-C_{18} alquilo, y un grupo arilo que está no sustituido, mono- o disustituido, en el que cada sustituyente arilo es independientemente escogido de C_1-C_{18} alquilo y C_1-C_{18} alcoxi. El grupo X_3 puede ser escogido de al menos uno de $-COOX_1$, $-COX_1$, $-COX_4$, y $-CH_2OX_5$, en la que, X_4 se selecciona de al menos uno de morfolino, piperidino, amino que está no sustituido, mono- o disustituido C_1-C_{18} alquilo, y un grupo no sustituido, mono- o disustituido escogido de fenilamino y difenilamino, en el que cada sustituyente es independientemente escogido de C_1-C_{18} alquilo o C_1-C_{18} alcoxi; y X_5 se selecciona de hidrógeno, un agente de alargamiento L, $-C(O)X_2$, C_1-C_{18} alquilo que está no sustituido o mono-sustituido con (C_1-C_{18})alcoxi o fenilo, fenil(C_1-C_{18})alquilo que está mono-sustituido con (C_1-C_{18})alcoxi, y un grupo arilo que está no sustituido, mono- o disustituido, en el que cada sustituyente arilo es independientemente escogido de C_1-C_{18} alquilo y C_1-C_{18} alcoxi.

Con algunas realizaciones adicionales, el grupo B se puede seleccionar de -CH (X₂)(X₃). El grupo X₂ puede elegirse de al menos uno de un agente de alargamiento L, C₁-C₁₂ alquilo, y un grupo arilo que está no sustituido, mono- o disustituido, en el que cada sustituyente arilo es independientemente escogido de C₁-C₆ alquilo y C₁-C₆ alcoxi. El grupo X₃ puede ser escogido de al menos uno de -COOX₁, -COX₁, -COX₄, y -CH₂OX₅, en la que: X₄ se selecciona de al menos uno de morfolino, piperidino, amino que está no sustituido, mono, o di-sustituido con C₁-C₆ alquilo, y un grupo no sustituido, mono- o disustituido escogido de fenilamino y difenilamino, en el que cada sustituyente es independientemente escogido de C₁-C₆ alquilo o C₁-C₆ alcoxi; y X₅ se selecciona de hidrógeno, un agente de alargamiento L, -C(O)X₂, C₁-C₁₂ alquilo que está no sustituido o mono-sustituido con (C₁-C₁₂)alcoxi o fenilo, fenil(C₁-C₁₂)alquilo que está mono-sustituido con (C₁-C₁₂)alcoxi, y un grupo arilo que está no sustituido, mono- o disustituido, en el que cada sustituyente arilo es independientemente escogido de C₁-C₆ alquilo y C₁-C₆ alcoxi.

Con algunas realizaciones adicionales adicionales, el grupo B se puede seleccionar de -CH (X₂)(X₃). El grupo X₂ puede elegirse de al menos uno de un agente de alargamiento L, C₁-C₆ alquilo, y un grupo arilo que está no sustituido, mono- o disustituido, en el que cada sustituyente arilo es independientemente escogido de C₁-C₃ alquilo y C₁-C₃ alcoxi. The X₃ se selecciona de al menos uno de -COOX₁, -COX₁, -COX₄, y -CH₂OX₅, en la que: X₄ group can be escogido de al menos uno de morfolino, piperidino, amino que está no sustituido, mono- o disustituido C₁-C₃ alquilo, y un grupo no sustituido, mono- o disustituido escogido de fenilamino y difenilamino, en el que cada sustituyente es independientemente escogido de C₁-C₃ alquilo o C₁-C₃ alcoxi; y X₅ se selecciona de hidrógeno, un agente de alargamiento L, -C(O)X₂, C₁-C₆ alquilo que está no sustituido o mono-sustituido con (C₁-C₆)alcoxi o fenilo, fenil(C₁-C₁₂)alquilo que está mono-sustituido con (C₁-C₆)alcoxi, y un grupo arilo que está no sustituido, mono- o disustituido, en el que cada sustituyente arilo es independientemente escogido de C₁-C₃ alquilo y C₁-C₃ alcoxi.

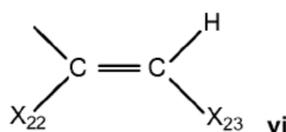
El grupo B puede ser en algunas realizaciones seleccionado de (v) un grupo arilo no sustituido, mono-, di- o tri-sustituido; 9-julolidinilo; o un grupo heteroaromático no sustituido, mono- o di-sustituido escogido de piridilo, furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, carbazoilo, benzopiridilo, indolinilo, o fluorenilo. Cada sustituyente de grupo arilo y heteroaromático puede escogerse independientemente para cada aparición de: (1) un agente de alargamiento L; (2) -COOX₁ o -C(O)X₆; (3) arilo, halógeno, haloarilo, C₃-C₁₀ cicloalquilarilo, y un grupo arilo que está mono- o disustituido con C₁-C₁₈ alquilo o C₁-C₁₈ alcoxi; (4) C₁-C₁₈ alquilo, C₃-C₁₀ cicloalquilo, C₃-C₁₀ cicloalquilo(C₁-C₁₈)alquilo, aril(C₁-C₁₈)alquilo, ariloxi(C₁-C₁₈)alquilo, mono- o di-(C₁-C₁₈)alquilaril(C₁-C₁₈)alquilo, mono- o di-(C₁-C₁₈)alcoxiaril(C₁-C₁₈)alquilo, C₁-C₁₈ haloalquilo, y mono(C₁-C₁₈)alcoxi(C₁-C₁₈)alquilo; (5) C₁-C₁₈ alcoxi, C₃-C₁₀ cicloalcoxi, cicloalquilo(C₁-C₁₈)alcoxi, aril(C₁-C₁₈)alcoxi, ariloxi(C₁-C₁₈)alcoxi, mono- o di-(C₁-C₁₈)alquilaril(C₁-C₁₈)alcoxi, y mono- o di-(C₁-C₁₈)alcoxiaril(C₁-C₁₈)alcoxi; (6) aminocarbonilo, aminocarbonil(C₁-C₁₈)alquilenilo, amino, mono- o di-alquilamino, diarilamino, piperazino, N-(C₁-C₁₈)alquilpiperazino, N-arilpiperazino, aziridino, indolino, piperidino, morfolino, tiomorfolino, tetrahidroquinolino, tetrahidroisoquinolino, pirrolidilo, hidroxilo, acriloxi, metacriloxi, y halógeno; (7) -OX₇ o -N(X₇)₂; (8) -SX₁₁; (9) un anillo que contiene nitrógeno representado por la Fórmula i; (10) un grupo representado por la Fórmula ii o iii; y (11) un grupo no sustituido o mono-sustituido escogido de pirazolilo, imidazolilo, pirazolinilo, imidazolinilo, pirrolidinilo, fenotiazinilo, fenoxazinilo, fenazinilo, o acridinilo, en el que cada sustituyente es independientemente escogido de un agente de alargamiento L, C₁-C₁₈ alquilo, C₁-C₁₈ alcoxi, fenilo, hidroxilo, amino o halógeno.

Cada sustituyente de grupo arilo y heteroaromático puede elegirse de forma adicional e independientemente para cada aparición de, (12) un grupo representado por la Fórmula IV o la Fórmula v,



Con referencia a las fórmulas iv y v: (I) V' se elige independientemente en cada fórmula de -O-, -CH-, C₁-C₆alquilenilo, y C₃-C₁₀ cicloalquilenilo; (II) V es independientemente escogido en cada fórmula de -O- o -N(X₂₁)-, en la que X₂₁ es hidrógeno, un agente de alargamiento L, C₁-C₁₈ alquilo, y C₂-C₁₈ acilo, con la condición de que si -N(X₂₁)-, V' es -CH₂-; (III) X₁₈ y X₁₉ se eligen cada uno independientemente de hidrógeno, un agente de alargamiento L y C₁-C₁₈ alquilo; y (IV) k se selecciona de 0, 1 y 2, y cada X₂₀ se elige independientemente para cada aparición de un agente de alargamiento L, C₁-C₁₈ alquilo, C₁-C₁₈ alcoxi, hidroxilo y halógeno.

Cada sustituyente de grupo arilo y heteroaromático puede elegirse de forma adicional e independientemente para cada aparición de, (13) un grupo representado por la Fórmula vi,



Con referencia a la Fórmula vi: (I) X₂₂ se elige de hidrógeno, un agente de alargamiento L y C₁-C₁₈ alquilo; y (II) X₂₃ se elige de un agente de alargamiento L y un grupo no sustituido, mono- o di-sustituido seleccionado de naftilo,

fenilo, furanilo y tienilo, en el que cada sustituyente se elige independientemente para cada aparición de C₁-C₁₈ alquilo, C₁-C₁₈ alcoxi, y halógeno.

De acuerdo con algunas realizaciones adicionales, el grupo B se puede seleccionar de un grupo arilo no sustituido, mono-, di- o tri-sustituido; 9-julolidinilo; o un grupo heteroaromático mono- o disustituido no sustituido seleccionado de piridilo, furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, carbazolilo, benzopiridilo, indolinilo o fluorenilo. Cada sustituyente de grupo arilo y heteroaromático se selecciona independientemente para cada aparición a partir de: (1) un agente de alargamiento L; (2) -COOX₁ o -C(O)X₆; (3) arilo, haloarilo, C₃-C₇ cicloalquilarilo, y un grupo arilo que está mono- o disustituido con C₁-C₁₂ alquilo o C₁-C₁₂ alcoxi; (4) C₁-C₁₂ alquilo, C₃-C₇ cicloalquilo, C₃-C₇ cicloalquilo(C₁-C₁₂)alquilo, aril(C₁-C₁₂)alquilo, arilo(C₁-C₁₂)alquilo, mono- o di-(C₁-C₁₂)alquilaril(C₁-C₁₂)alquilo, mono- o di-(C₁-C₁₂)alcoxiaril(C₁-C₁₂)alquilo, haloalquilo, y mono(C₁-C₁₂)alcoxi(C₁-C₁₂)alquilo; (5) C₁-C₁₂ alcoxi, C₃-C₇ cicloalcoxi, cicloalquilo(C₁-C₁₂)alcoxi, aril(C₁-C₁₂)alcoxi, arilo(C₁-C₁₂)alcoxi, mono- o di-(C₁-C₁₂)alquilaril(C₁-C₁₂)alcoxi, y mono- o di-(C₁-C₁₂)alcoxiaril(C₁-C₁₂)alcoxi; (6) amido, amino, mono- o di-alquilamino, diarilamino, piperazino, N-(C₁-C₁₈)alquilpiperazino, N-arilpiperazino, aziridino, indolino, piperidino, morfolino, tiomorfolino, tetrahidroquinolino, tetrahidroisoquinolino, pirrolidilo, hidroxilo, acriloxi, metacriloxi y halógeno; (7) -OX₇ o -N(X₇)₂; (8) un grupo no sustituido o monosustituido seleccionado de pirazolilo, imidazolilo, pirazolinilo, imidazolinilo, pirrolidinilo, fenotiazinilo, fenoxazinilo, fenazinilo o acridinilo, en el que cada sustituyente se elige independientemente de un agente de alargamiento L, C₁-C₆ alquilo, C₁-C₆ alcoxi, fenilo, hidroxilo, amino o halógeno.

De acuerdo con algunas realizaciones adicionales, el grupo B se puede seleccionar de un grupo arilo no sustituido, mono-, di- o tri-sustituido; 9-julolidinilo; o un grupo heteroaromático no sustituido, mono- o disustituido seleccionado de piridilo, furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, carbazolilo, benzopiridilo, indolinilo o fluorenilo.

Cada sustituyente se puede escoger independientemente para cada aparición de: (1) un agente de alargamiento L; (2) -C(O)X₆; (3) arilo, haloarilo, C₃-C₇ cicloalquilarilo, y un grupo arilo que está mono- o di-sustituido con C₁-C₁₂ alquilo o C₁-C₁₂ alcoxi; (4) C₁-C₆ alquilo, C₃-C₅ cicloalquilo, C₃-C₅ cicloalquilo(C₁-C₆)alquilo, aril(C₁-C₆)alquilo, arilo(C₁-C₆)alquilo, mono- o di-(C₁-C₆)alquilaril(C₁-C₆)alquilo, mono- o di-(C₁-C₆)alcoxiaril(C₁-C₆)alquilo, haloalquilo, y mono(C₁-C₆)alcoxi(C₁-C₆)alquilo; (5) C₁-C₆ alcoxi, C₃-C₅ cicloalcoxi, cicloalquilo(C₁-C₆)alcoxi, aril(C₁-C₆)alcoxi, arilo(C₁-C₆)alcoxi, mono- o di-(C₁-C₆)alquilaril(C₁-C₆)alcoxi, y mono- o di-(C₁-C₆)alcoxiaril(C₁-C₆)alcoxi; (6) aminocarbonilo, aminocarbonil(C₁-C₁₈)alquilo, amino, mono- o di-alquilamino, diarilamino, piperazino, N-(C₁-C₁₈)alquilpiperazino, N-arilpiperazino, aziridino, indolino, piperidino, morfolino, tiomorfolino, tetrahidroquinolino, tetrahidroisoquinolino, pirrolidilo, hidroxilo, acriloxi, metacriloxi, y halógeno; (7) -OX₇ o -N(X₇)₂; y (8) un grupo no sustituido o mono-sustituido escogido de pirazolilo, imidazolilo, pirazolinilo, imidazolinilo, pirrolidinilo, fenotiazinilo, fenoxazinilo, fenazinilo, o acridinilo, en el que cada sustituyente es independientemente escogido de un agente de alargamiento L, C₁-C₃ alquilo, C₁-C₃ alcoxi, fenilo, hidroxilo, amino o halógeno.

Los grupos R³ y R⁴ de los compuestos de anillo condensados con indeno, por ejemplo representados por la Fórmula I, y los compuestos pirano de anillo condensados con indeno, por ejemplo representados por la Fórmula II, de la presente invención pueden seleccionarse cada uno independientemente de: hidrógeno, C₁-C₂₀ alquilo, Haloalquilo, C₃-C₁₀ cicloalquilo, alilo, bencilo, o bencilo mono-sustituido, siendo escogidos dichos sustituyentes bencilo de halógeno, C₁-C₂₀ alquilo o C₁-C₂₀ alcoxi; (ii) un grupo no sustituido, mono- di- o tri-sustituido escogido de fenilo, naftilo, fenantrilo, pirenilo, quinolilo, isoquinolilo, benzofuranilo, tienilo, benzotienilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, carbazolilo, o indolilo, siendo dichos sustituyentes de grupo en cada caso escogidos independientemente de halógeno, C₁-C₂₀ alquilo o C₁-C₂₀ alcoxi; (iii) fenilo mono-sustituido, estando dichos sustituyentes situados en la posición para -(CH₂)_t- o -O-(CH₂)_t-, en las que t es el número entero 1, 2, 3, 4, 5 o 6, estando dicho sustituyente conectado a un grupo arilo que es un miembro de un material fotocromático; (iv) el grupo -CH(R¹⁰)G, en la que R¹⁰ es hidrógeno, C₁-C₂₀ alquilo o los grupos arilo no sustituidos, mono- o disustituidos fenilo o naftilo, y G es -CH₂OR¹¹, en la que R¹¹ es hidrógeno, -C(O)R¹⁰, C₁-C₂₀ alquilo, C₁-C₂₀ alcoxi(C₁-C₂₀)alquilo, fenil(C₁-C₂₀)alquilo, fenil(C₁-C₂₀)alquilo sustituido con mono(C₁-C₂₀)alcoxi, o los grupos arilo no sustituidos, mono- o disustituidos fenilo o naftilo, siendo cada uno de dichos sustituyentes del grupo fenilo y naftilo alquilo C₁-C₂₀ alquilo o C₁-C₂₀ alcoxi.

De acuerdo con algunas realizaciones alternativas, (v) R³ y R⁴ pueden formar juntos un sustituyente espiro seleccionado de un anillo espiro-carbocíclico sustituido o no sustituido que contiene de 3 a 6 átomos de carbono, un anillo espiroheterocíclico sustituido o no sustituido que contiene 1 o 2 átomos de oxígeno y 3 a 6 átomos de carbono incluyendo el átomo de espirocarbono. El anillo espirocarbocíclico y el anillo espiro-heterocíclico están anillados cada uno con 0, 1 o 2 anillos de benceno. Los sustituyentes de los anillos espiro pueden elegirse de hidrógeno o C₁-C₂₀ alquilo (por ejemplo, C₁-C₆ alquilo).

De acuerdo con realizaciones adicionales de la presente invención, R³ y R⁴ se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno, C₁-C₈ alquilo, C₁-C₈ haloalquilo y C₃-C₇ cicloalquilo. Alternativamente, R³ y R⁴ juntos pueden formar un sustituyente espiro seleccionado de un anillo espiro-carbocíclico sustituido o no sustituido que contiene de 3 a 6 átomos de carbono.

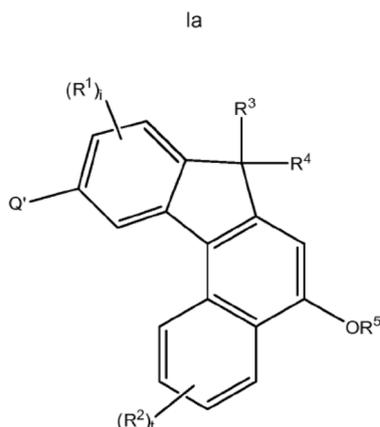
Los grupos B y B' de los compuestos pirano de anillo condensados con indeno de la presente invención, por ejemplo representados por la Fórmula II, se pueden seleccionar cada uno independientemente de las clases, grupos y ejemplos como se describió anteriormente con respecto al grupo B.

Alternativamente, B y B' pueden formar, junto con algunas realizaciones, fluoren-9-ilideno, fluoren-9-ilideno mono o di-sustituido, o un anillo de hidrocarburo C₃-C₁₂ espiro-monocíclico saturado, anillos de hidrocarburo C₇-C₁₂ espiro-bicíclicos saturados, anillos de hidrocarburo C₇-C₁₂ espiro-tricíclicos saturados; y siendo dichos sustituyentes de fluoren-9-ilideno seleccionados del grupo que consiste en C₁-C₄ alquilo, C₁-C₄ alcoxi, bromo, flúor y cloro.

5 Alternativamente, B y B' pueden formar, junto con algunas realizaciones, fluoren-9-ilideno, fluoren-9-ilideno mono- o disustituido, o un anillo de hidrocarburo C₃-C₈ espiro-monocíclico saturado, anillos de hidrocarburo C₇-C₁₀ espiro-bicíclico saturado, anillos de hidrocarburo C₇-C₁₀ espiro-tricíclicos saturados, siendo dichos sustituyentes fluoren-9-ilideno seleccionados del grupo que consiste en C₁-C₃ alquilo, C₁-C₃ alcoxi, flúor y cloro.

10 Con algunas realizaciones, B y B' forman juntos fluoren-9-ilideno, adamantilideno, bornilideno, norbornilideno o biciclo (3.3.1)nonan-9-ilideno.

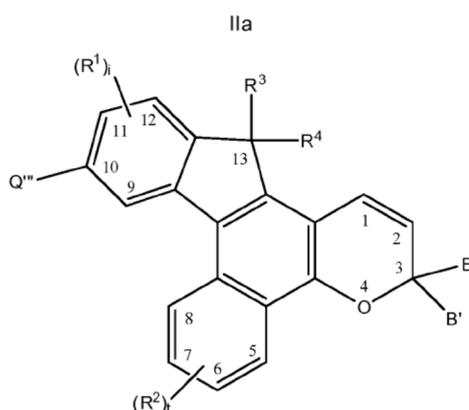
El compuesto de anillo condensados con indeno puede con algunas realizaciones de la presente invención, estar representado por la siguiente Fórmula la,



15 Con referencia a la Fórmula Ia, el subíndice (t) se selecciona de 0 a 4, y los grupos R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y Q' y el subíndice (i) son cada uno como se describe anteriormente en la presente memoria.

Con realizaciones adicionales, Q' del compuesto de anillo condensado con indeno representado por la Fórmula Ia se selecciona de -CN, -C(O)OR^a, -C≡C-R^a, -C(R^a)=C(R^a)(R^a), -OC(O)R^a, -OC(O)OR^a, -SR^a, -OS(O₂)R^b y -C(O)NR^aR^a, en la que R^a y R^b son cada uno independientemente como se ha descrito anteriormente en la presente memoria.

20 De acuerdo con algunas realizaciones de la presente invención, el compuesto de pirano de anillo condensado con indeno está representado por la siguiente Fórmula IIa,



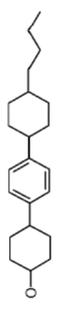
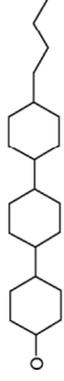
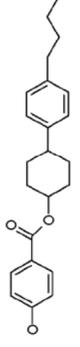
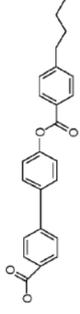
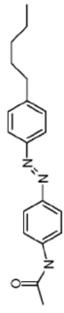
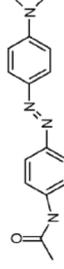
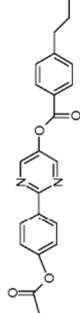
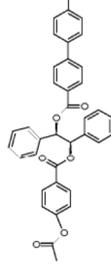
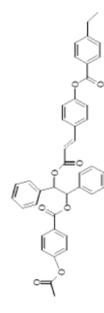
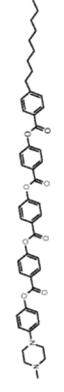
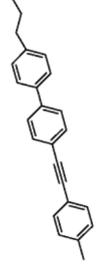
25 Con referencia a la Fórmula IIa, el subíndice (t) se selecciona de 0 a 4, y los grupos R¹, R², R³, R⁴, Q^{'''}, B y B' y el subíndice (i) son cada uno como se ha descrito anteriormente en la presente memoria. Los números dentro de las estructuras de anillo de la Fórmula IIa indican posiciones a las que se pueden unir diversos grupos a la misma, por ejemplo, B y B' están unidos cada uno a la Posición-3, R³ y R⁴ están unidos cada uno a la Posición-13 y Q^{'''} está unido a la Posición-10. Los grupos R¹ se pueden unir a las posiciones 9, 11 y 12 y los grupos R² pueden unirse a las posiciones 5, 6, 7 y 8.

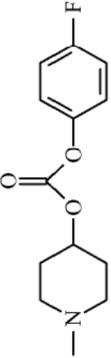
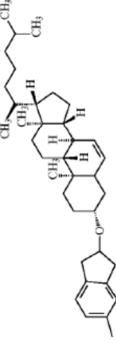
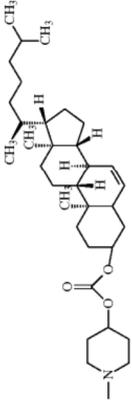
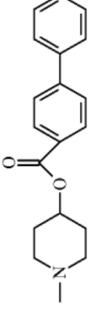
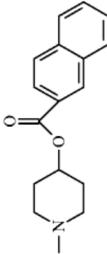
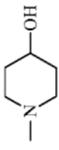
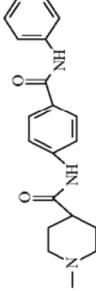
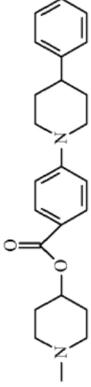
Con realizaciones adicionales, la Posición-12 del compuesto pirano de anillo condensado con indeno representado por la Fórmula IIa, tiene un enlace de hidrógeno a la misma, y Q^{'''} es -CN.

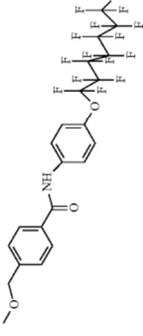
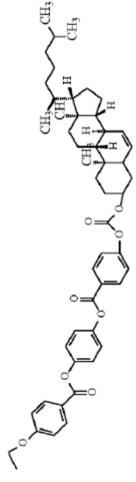
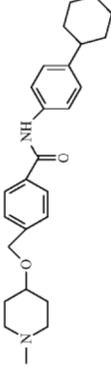
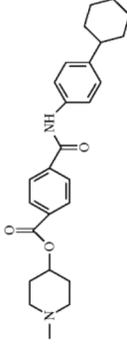
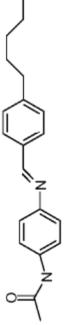
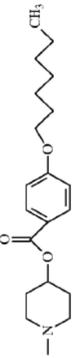
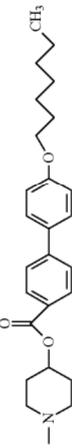
ES 2 632 574 T3

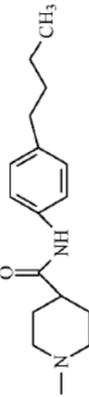
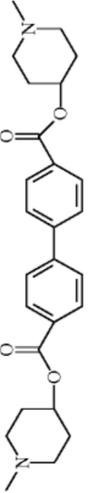
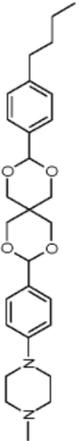
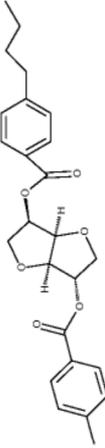
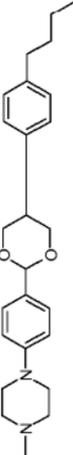
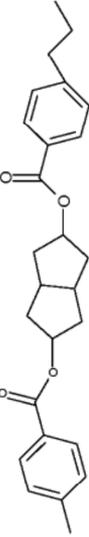
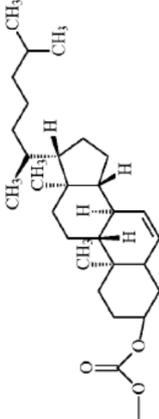
Con realizaciones adicionales, y con referencia adicional al compuesto de pirano de anillo condensado con indeno representado por la Fórmula IIa, i es al menos 1, la Posición-12 tiene R^1 unido a la misma y Q''' se selecciona de $-N_3$, $-C(O)OR^a$, $-C\equiv C-R^a$, $-C(R^a)=C(R^a)(R^a)$, $-OC(O)R^a$, $-OC(O)OR^a$, $-SR^a$, y $-OS(O_2)R^b$.

- 5 De acuerdo con realizaciones adicionales de la presente invención, cada agente de alargamiento L de los compuestos de anillo condensados con indeno y los compuestos pirano de anillo condensados con indeno de la presente invención, se pueden seleccionar independientemente de los siguientes compuestos.

<p>(1) 4-[4-(4-butil-ciclohexil)-fenil]-ciclohexiloksi</p> 	<p>(2) 4"-butil-[1',4',1'"]terciclohexan-4-iloksi</p> 
<p>(3) 4-[4-(4-butil-fenil)-ciclohexiloxicarbonil]-fenoksi</p> 	<p>(4) 4'-(4-butil-benzoiloksi)-bifenil-4-carboniloksi</p> 
<p>(5) 4-(4-pentil-fenilazo)-fenilcarbamoilo</p> 	<p>(6) 4-(4-dimetilamino-fenilazo)-fenilcarbamoilo</p> 
<p>(7) {4-[5-(4-propil-benzoiloksi)-pirimidin-2-il]-fenil}éster</p> 	<p>(8) {4-[2-(4'-metil-bifenil-4-carboniloksi)-1,2-difenil-etoxicarbonil]-fenil} éster</p> 
<p>(9) {4-[1,2-difenil-2-[3-[4-(4-propil-benzoiloksi)-fenil]-acrililoksi]-etoxicarbonil]-fenil} éster</p> 	<p>(10) 4-[4-(4-[3-(6-(4-[4-(4-nonil-benzoiloksi)-fenoil]-fenoil)-hexiloxicarbonil]-propioniloksi)-benzoiloksi]-benzoiloksi]-fenil]-piperazin-1-ilo</p> 
<p>(11) {4-[4-(4-[4-(4-nonil-benzoiloksi)-benzoiloksi]-benzoiloksi)-fenil]-piperazin-1-il}</p> 	<p>(12) 4'-[4'-propil-bifenil-4-iletinil]-fenilo</p> 

<p>(13) 4-(4-fluorofenoxicarboniloksi)-piperidin-1-ilo</p>		<p>(14) 2-[17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopentajfenantren-3-iloxi]-indan-5-ilo</p>	
<p>(15) 4-[17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopentajfenantren-3-iloxicarboniloksi]-piperidin-1-ilo</p>		<p>(16) 4-(bifenil-4-carboniloksi)-piperidin-1-ilo</p>	
<p>(17) 4-(naftalen-2-carboniloksi)-piperidin-1-ilo</p>		<p>(18) 4-hidroxi-piperidin-1-ilo</p>	
<p>(19) 4-(4-fenilcarbamoi-fenilcarbamoi)-piperidin-1-ilo</p>		<p>(20) 4-(4-(4-fenilpiperidin-1-il)-benzoiloksi)-piperidin-1-ilo</p>	

<p>(21) 4-butil-[1,1':4,1''terfenil-4-ilo</p> 	<p>(22) 4-(4-pentadecafluorheptiloxi-fenilcarbamoil)-benciloxi</p> 
<p>(23) 4-(3-piperidin-4-il-propil)-piperidin-1-ilo</p> 	<p>(24) 4-(4-[4-(17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecaidro-1H-ciclopenta]fenantren-3-ilo-carboniloxi]-benzoi]oxi]-feno]carbami)-feno]ximetilo</p> 
<p>(25) 4-[4-(4-ciclohexil-fenilcarbamoil)-benciloxi]-piperidin-1-ilo</p> 	<p>(26) 4-[4-(4-ciclohexil-fenilcarbamoil)-benzoi]oxi]-piperidin-1-ilo</p> 
<p>(27) N-[4-(4-pentil-bencilideno)-amino]-fenil]-acetamidilo</p> 	<p>(28) 4-(3-piperidin-4-il-propil)-piperidin-1-ilo</p> 
<p>(29) 4-(4-hexiloxi-benzoi]oxi)-piperidin-1-il]</p> 	<p>(30) 4-(4-hexiloxi-bifenil-4-carboniloxi)-piperidin-1-ilo</p> 

<p>(31) 4-(4-butil-fenilcarbamoil)-piperidin-1-ilo</p>		<p>(32) bis-[1-Nombre del grupo PC]-piperidin-4-ii] éster de ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico</p>	
<p>(33) 4-(4-(9-(4-butilfenil)-2,4,8,10-tetraoxaespiro[5.5]undec-3-ii)fenil)piperazin-1-ilo</p>		<p>(34) 4-(6-(4-butilfenil)carboniloxi-(4,8-dioxabicyclo[3.3.0]oct-2-ii)oxicarbonyl)fenilo</p>	
<p>(35) 1-[4-[5-(4-butil-fenil)-[1,3]dioxan-2-ii]-fenil]-4- metil-piperazin-1-ilo</p>		<p>(36) 4-(7-(4-propopilfenilcarbonyloxi)bicyclo[3.3.0]oct-2-ii)oxicarbonyl)fenilo</p>	
<p>(37) 4-[17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta]fenantren-3-ilocarbonyloxi</p>			

Los compuestos pirano de anillo condensados con indeno de la presente invención, tales como los representados por las Fórmulas II y Ila, pueden utilizarse para producir composiciones y/o artículos fotocromáticos. Ejemplos de artículos que pueden hacerse fotocromáticos por los compuestos pirano de anillo condensados con indeno de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, elementos ópticos, monitores, ventanas (o transparencias), espejos y componentes o elementos de células de cristal líquido. Tal como se usa en la presente memoria, el término "óptico" significa que pertenece a o está asociado con luz y/o visión. Ejemplos de elementos ópticos que pueden hacerse fotocromáticos incluyen, sin limitación, elementos oftálmicos, elementos de visualización, ventanas, espejos y elementos de células de cristal líquido. Tal como se usa en la presente memoria, el término "oftálmico" significa que pertenece o está asociado con el ojo y la visión. Ejemplos no limitante de elementos oftálmicos incluyen lentes correctivas y no correctivas, incluyendo lentes de visión única o de visión múltiple, que pueden ser ya sea lentes de visión múltiple segmentada o no segmentada (tales como, pero sin limitarse a, lentes bifocales, lentes trifocales y lentes progresivos), así como otros elementos usados para corregir, proteger o potenciar la visión (cosmética o de alguna otra manera), incluyendo, sin limitación, lentes de aumento, lentes de protección, viseras, gafas protectoras, así como lentes para instrumentos ópticos (por ejemplo, cámaras y telescopios). Tal como se usa en la presente memoria, el término "visualización" significa la representación visible o legible por máquina de información en palabras, números, símbolos, diseños o dibujos. Ejemplos no limitantes de elementos de visualización incluyen pantallas, monitores y elementos de seguridad, como marcas de seguridad. Tal como se usa en la presente memoria, el término "ventana" significa una abertura adaptada para permitir la transmisión de radiación a través de la misma. Ejemplos no limitantes de ventanas incluyen transparencias para automóviles y aviones, parabrisas, filtros, persianas y conmutadores ópticos. Como se usa en la presente memoria, el término "espejo" significa una superficie que refleja especularmente una gran fracción de luz incidente. Como se usa en la presente memoria, el término "célula de cristal líquido" se refiere a una estructura que contiene un material de cristal líquido que es capaz de ser ordenado. Un ejemplo no limitante de un elemento de célula de cristal líquido es una pantalla de cristal líquido.

Los artículos pueden hacerse fotocromáticos con los compuestos pirano de anillo condensados con indeno de la presente invención mediante procedimientos que incluyen, pero no se limitan a, procedimientos de imbibición, procedimientos fusionados en el lugar, procedimientos de recubrimiento, procedimientos de recubrimiento en molde, procedimientos de sobremoldeo, y procedimientos de laminación. Con los procedimientos de imbibición, el compuesto pirano de anillo condensado con indeno se difunde típicamente en un material polimérico de un artículo previamente formado o fabricado, tal como un sustrato o un recubrimiento o película aplicada previamente. La imbibición se puede realizar sumergiendo el material polimérico de un artículo previamente formado o fabricado en una solución que contiene el compuesto pirano de anillo condensado con indeno, con o sin calentamiento. A continuación, aunque no se requiere, el compuesto pirano de anillo condensado con indeno puede unirse con el material polimérico (por ejemplo, del sustrato o recubrimiento).

Con los procedimientos de colada en el lugar, el compuesto pirano de anillo condensado con indeno puede mezclarse con: una composición de polímero y/u oligómero en forma de solución o en estado fundido; o una composición de monómero en forma líquida, para formar una composición fotocromática moldeable. La composición fotocromática moldeable se introduce entonces típicamente en la cavidad de un molde (por ejemplo, un molde de lente). La composición fotocromática moldeable se ajusta entonces (por ejemplo, se cura) dentro del molde para formar un artículo fotocromático.

Con los artículos que incluyen un sustrato, los compuestos pirano de anillo condensados con indeno de la presente invención pueden estar conectados con al menos una porción del sustrato como parte de un recubrimiento que está conectado a al menos una porción del sustrato. El sustrato puede ser un sustrato polimérico o un sustrato inorgánico (tal como, pero no limitado a, un sustrato de vidrio). El compuesto pirano de anillo condensado con indeno de la presente invención se puede incorporar en al menos una porción de una composición de recubrimiento antes de la aplicación de la composición de recubrimiento al sustrato. Alternativamente, se puede aplicar una composición de recubrimiento al sustrato, al menos parcialmente fijada, y posteriormente el compuesto pirano de anillo condensado con indeno de la presente invención puede ser embebido en al menos una porción del recubrimiento. Como se usa en la presente memoria, los términos "ajustar" y "ajuste" incluyen, sin limitación, curado, polimerización, reticulación, enfriamiento y secado.

Los artículos fotocromáticos se pueden preparar usando los compuestos pirano de anillo condensados con indeno de la presente invención mediante procedimientos de recubrimiento en molde (o moldeo en molde) reconocidos en la técnica. Con los procedimientos de recubrimiento en molde, se aplica una composición de recubrimiento fotocromático que incluye el compuesto pirano de anillo condensado con indeno de la presente invención, que puede ser una composición de recubrimiento líquida o una composición de recubrimiento en polvo, a al menos a una porción de la superficie interior de un molde, y luego al menos parcialmente se ajusta. A continuación, una solución o maza fundida de polímero, o una solución o mezcla oligomérica o monomérica se funde o se moldea dentro de la cavidad del molde y en contacto con la composición de recubrimiento fotocromático aplicada previamente, y al menos parcialmente fijada. El artículo fotocromático resultante se retira entonces del molde. Ejemplos no limitantes de recubrimientos en polvo en los que se pueden emplear los compuestos pirano de anillo condensados con indeno de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en la presente invención se exponen en la Patente de US N° 6.068.797 en la columna 7, línea 50 a col. 19, línea 42.

Los artículos fotocromáticos preparados usando los compuestos pirano de anillo condensados con indeno de la presente invención también pueden formarse mediante procedimientos de sobremoldeo reconocidos en la técnica.

Los procedimientos de sobremoldeo implican típicamente la formación de un sustrato dentro de un molde, y luego la formación de un espacio interior entre el sustrato y una superficie interior del molde, en el que después se introduce una composición de recubrimiento fotocromático (por ejemplo, se inyecta) y luego se ajusta (curado). Alternativamente, los procedimientos de sobremoldeo pueden implicar la introducción de un sustrato previamente formado en un molde, de tal manera que se define un espacio interior entre el sustrato y una superficie de molde interior, y después se introduce una composición de recubrimiento fotocromática (por ejemplo, inyectada) en el espacio interior.

Los artículos fotocromáticos, preparados usando los compuestos pirano de anillo condensados con indeno de la presente invención, también pueden formarse mediante procedimientos de laminación reconocidos en la técnica. Con los procedimientos de laminación, una película que comprende los compuestos pirano de anillo condensados con indeno de la presente invención puede adherirse o de otra manera conectarse a una porción del sustrato, con o sin un adhesivo y/o la aplicación de calor y presión. Después, si se desea, se puede aplicar un segundo sustrato sobre el primer sustrato y los dos sustratos se pueden laminar juntos (por ejemplo, mediante la aplicación de calor y presión) para formar un elemento en el que la película que comprende el compuesto de pirano del anillo condensados con indeno es interpuesta entre los dos sustratos. Los procedimientos de formación de películas que comprenden un material fotocromático pueden incluir, por ejemplo y sin limitación, la combinación de un material fotocromático con una solución polimérica o una solución o mezcla oligomérica, moldear o extrudir una película de la misma y, si se requiere, al menos parcialmente ajustar la película. Adicionalmente o alternativamente, se puede formar una película (con o sin un material fotocromático) y se embebe con el material fotocromático.

Los compuestos pirano de anillo condensados con indeno de la presente invención, se pueden usar solos o en combinación con otros materiales fotocromáticos. Las clases de materiales fotocromáticos que pueden usarse en combinación (por ejemplo, en mezcla) con los compuestos pirano de anillo condensados con indeno de la presente invención incluyen, pero no se limitan a:

espiro(indolina) naftoxazinas y espiro(indolina)benzoxazinas, por ejemplo como se describe en las Patentes U.S. Nos. 3.562.172, 3.578.602, 4.215.010, 4.342.668, 5.405.958, 4.637.698, 4.931.219, 4.816.584, 4.880.667 y 4.818.096; benzopiranos, por ejemplo como se describe en las Patentes U.S. Nos. 3.567.605, 4.826.977, 5.066.818, 4.826.977, 5.066.818, 5.466.398, 5.384.077, 5.238.931 y 5.274.132; ditiizonatos de organo-metal fotocromáticos, tales como, arilhidrazidatos de (arilazo)-tiofórmicos, por ejemplo, dizonatos de mercurio que se describen, por ejemplo, en la Patente U.S. No. 3.361.706; y fulgidos y fulgimidas, por ejemplo, los 3-furilo y 3-tienil fulgidos y fulgimidas que se describen en la Patentes U.S. No. 4.931.220 en la columna 20, línea 5 hasta la columna 21, línea 38.

La presente invención también se refiere a una composición fotocromática que incluye: (a) un compuesto de pirano de anillo condensados con indeno de la presente invención; y (b) un material orgánico seleccionado de un polímero, un oligómero, un monómero y combinaciones de dos o más de los mismos. El polímero de la composición fotocromática puede seleccionarse de policarbonato, poliamida, poliimida, poli(met)acrilato, alqueno policíclico, poliuretano, poli(urea)uretano, politiuretano, politio(urea)uretano, poliol(alil carbonato), acetato de celulosa, diacetato de celulosa, triacetato de celulosa, propionato de acetato de celulosa, butirato de acetato de celulosa, polialqueno, acetato de polialquilen-vinilo, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), poli(cloruro de vinilo), poli(vinilformal), poli(vinilacetato), poli(cloruro de vinilideno), poli(tereftalato de etileno), poliéster, polisulfona, poliolefina, copolímeros de los mismos y combinaciones de los mismos.

Las composiciones fotocromáticas de la presente invención pueden incluir además opcionalmente al menos un aditivo seleccionado de colorantes, promotores de alineación, fotoiniciadores, iniciadores térmicos, inhibidores de la polimerización, solventes, estabilizadores de luz, estabilizadores térmicos, agentes desmoldeantes, agentes de control de la reología, agentes niveladores, captadores de radicales libres y promotores de adhesión.

La presente invención se refiere también a una composición de recubrimiento fotocromático que incluye: (a) un compuesto pirano de anillo condensado con indeno de la presente invención; (b) una composición formadora de película seleccionada de una composición de resina curable, una composición de resina termoplástica y combinaciones de las mismas; y (c) opcionalmente una composición de solvente.

La presente invención también se refiere a artículos fotocromáticos que incluyen el compuesto pirano de anillo condensado con indeno de la presente invención. Ejemplos de artículos fotocromáticos de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, elementos ópticos seleccionados de al menos uno de, un elemento oftálmico, un elemento de visualización, una ventana, un espejo, un material de embalaje, un elemento de célula de cristal líquido activo y un elemento de célula de cristal líquido pasivo.

Como se usa en la presente memoria, el término "célula de cristal líquido" se refiere a una estructura que contiene un material de cristal líquido que es capaz de ser ordenado. Las células de cristal líquido activas son células en las que el material de cristal líquido es capaz de ser conmutado entre estados ordenados y desordenados o entre dos estados ordenados mediante la aplicación de una fuerza externa, tal como campos eléctricos o magnéticos. Las células de cristal líquido pasivas son células en las que el material de cristal líquido mantiene un estado ordenado. Un ejemplo no limitante de un elemento o dispositivo de célula de cristal líquido activo es una pantalla de cristal líquido.

Ejemplos de elementos oftálmicos fotocromáticos de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, lentes correctivas, lentes no correctivas, lentes de contacto, lentes intraoculares, lentes de aumento, lentes de protección y

viseras. Ejemplos de elementos de visualización incluyen, pero no se limitan a, pantallas, monitores y elementos de seguridad.

Además, los compuestos fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes de la presente invención pueden tener una relación de absorción promedio de al menos 1,5 en un estado activado según se determina de acuerdo con el PROCEDIMIENTO CELULAR. De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, el compuesto fotocromico puede tener una relación de absorción promedio que varía de 4 a 20, 3 a 30, o de 2,5 a 50 en un estado activado según se determina de acuerdo con el PROCEDIMIENTO CELULAR. De acuerdo con todavía otras realizaciones no limitantes, los compuestos fotocromicos pueden tener una relación de absorción promedio que varía de 1,5 a 50 en un estado activado según se determina de acuerdo con el PROCEDIMIENTO CELULAR.

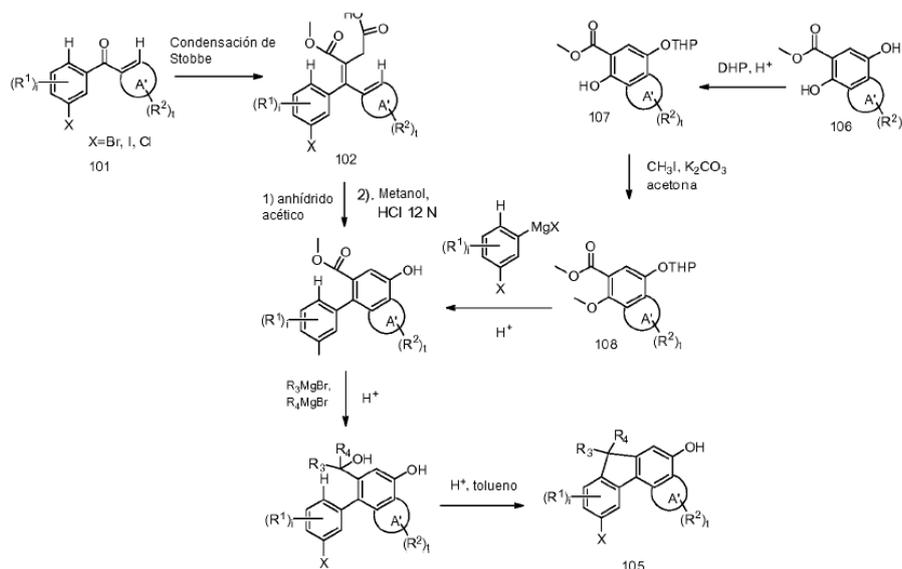
Las secuencias de reacción para formar los compuestos fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes de la presente invención que tienen un grupo L se divulgan en las Secuencias de Reacción A mediante J, K, M, N, P, Q, T en la Patente U.S. 7.342.112, cuya divulgación es incorporada aquí como referencia.

Como se discute en los esquemas delineados más adelante, el compuesto 105 representa uno de los compuestos de anillo condensados con indeno descritos en la presente memoria. También sirve como base para preparar otros compuestos de anillo condensados con indeno descritos aquí. Por ejemplo, puede prepararse como se muestra en los Esquemas 1, 2, 3, 4 y 5. Una vez preparado, se puede usar la funcionalidad hidroxil del compuesto 105 para la formación de pirano y se puede usar el halógeno de 105 o uno de sus precursores 408 Para convertir a Q'. Todas las estructuras del Esquema 6 son los compuestos de anillo condensados con indeno descritos en la presente memoria.

En los Esquemas 7, 8 y 9 se pueden observar reacciones químicas detalladas que pueden usarse para convertir 105 a 604. Las reacciones químicas detalladas para convertir el colorante de pirano 606 a 605 se pueden encontrar en el Esquema 10.

En todos los esquemas, X puede seleccionarse de halógeno, por ejemplo, F, Br, Cl e I. Cada t e i es un número entero elegido de 0 a el número total de posiciones disponibles. Del Esquema 1 al Esquema 6, R¹ para cada aparición, puede seleccionarse independientemente de hidrógeno, halógeno y grupos quiral o aquiral opcionalmente sustituidos seleccionados de alquilo, perfluoroalquilo, alqueno, alquino, cicloalquilo, arilo, heteroarilo, alcoxi, perfluoroalcoxi, heteroalquilo, heterocicloalquilo, alquiltiol, ariltiol, amino aminocarbonilo, ariloxicarbonilo, alquiloxicarbonilo, aminocarbonilo, alcoxycarbonilamino, ariloxicarbonilamino, cicloalcoxycarbonilamino, heterocicloalquiloxicarbonilamino y heteroariloxicarbonilamino. R² se selecciona de R¹.

Esquema 1



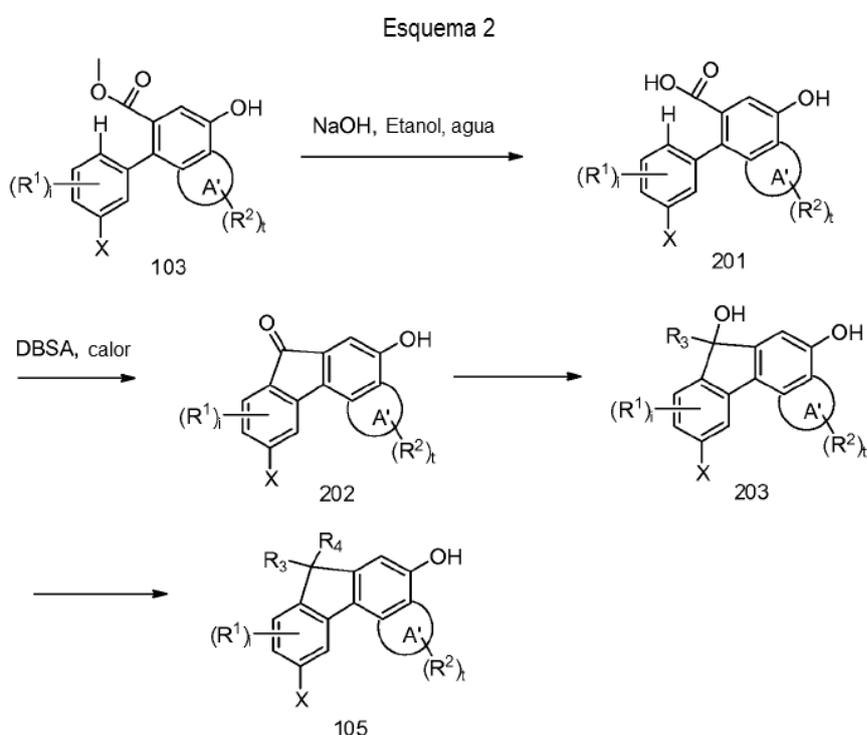
El Esquema 1 muestra una forma de preparar el compuesto 105. R³ y R⁴ pueden seleccionarse de grupos quiral o aquiral opcionalmente sustituidos tales como heteroalquilo, alquilo, perfluoroalquilo, alqueno, alquino, arilo, heteroarilo, cicloalquilo y heterocicloalquilo.

La aril cetona 101 puede ser adquirida o preparada bien sea por procedimientos de Friedel-Crafts o por procedimientos de Grignard o Cuperate conocidos en la técnica. Por ejemplo, véase la publicación Friedel-Crafts y Related Reactions, George A. Olah, Interscience Publishers, 1964, vol. 3, Capítulo XXXI (Aromatic Ketone Synthesis); "Regioselective Friedel-Crafts Acylation of 1,2,3,4-Tetrahydroquinoline y Related Nitrogen Heterocycles:

Effect on NH Protective Groups y Ring Size" by Ishihara, Yugi et al, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, páginas 3401 a 3406, 1992; "Addition of Grignard Reagents a Aryl Acid Chlorides: An efficient synthesis of aryl ketones" by Wang, Xiao-jun et al, Organic Letters, Vol. 7, No. 25, 5593-5595, 2005, y las referencias citadas en las mismas. La reacción de Stobbe de la aril cetona 101 con succinato de dimetilo en presencia de t-butoxido de potasio proporciona el producto condensado del compuesto 102, que experimenta una reacción de cierre del anillo en anhídrido acético seguido de metanólisis para formar el producto del compuesto 103.

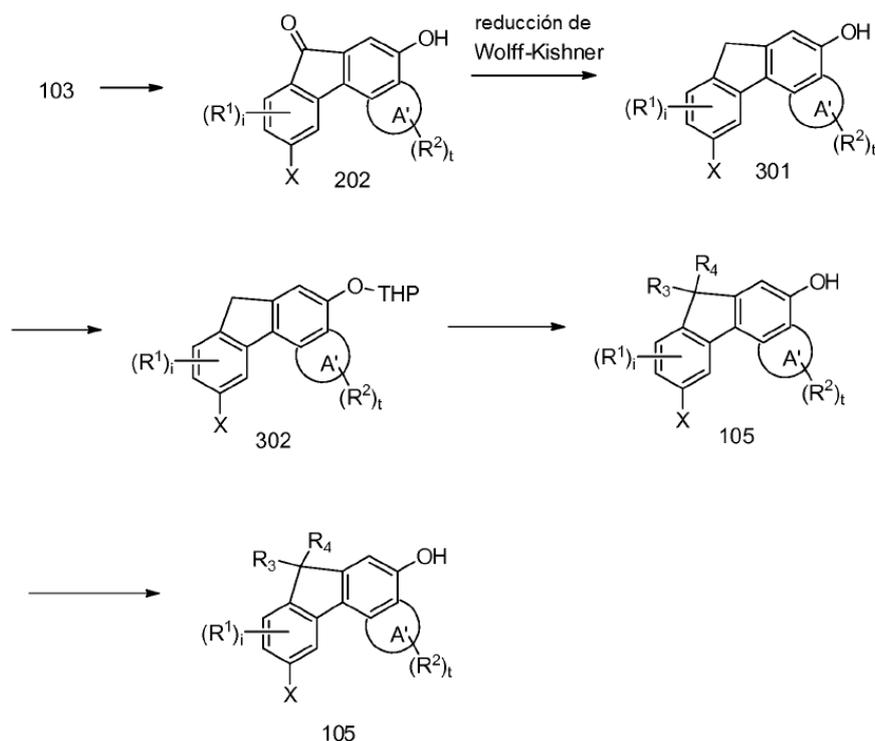
El compuesto 103 también se puede preparar a partir de una reacción de sustitución aromática nucleófila mediada por éster a partir del compuesto 106 por procedimientos conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo, como se describe adicionalmente en Synthesis, enero de 1995, páginas 41-43; The Journal of Chemistry Society, Perkin Transaction 1, 1995, páginas 235-241 y la Patente U.S. No. 7.557.208 B2.

El compuesto 103 puede convertirse adicionalmente en el producto condensado con indeno del compuesto 105 con diversas sustituciones en el carbono del puente a través de diversas reacciones de varios pasos que se pueden encontrar en las Patentes U.S. Nos. 5.645.767; 5.869.658; 5.698.141; 5.723.072; 5.961.892; 6.113.814; 5.955.520; 6.555.028; 6.296.785; 6.555.028; 6.683.709; 6.660.727; 6.736.998; 7.008.568; 7.166,357; 7.262.295; 7.320.826 y 7.557.208. El Esquema 1 ilustra que el compuesto 103 reacciona con el reactivo de Grignard seguido de una reacción de cierre del anillo para proporcionar el compuesto 105.



El Esquema 2 ilustra una segunda forma de convertir el compuesto 103 en el compuesto 105. Después de la hidrólisis del compuesto 103 seguido de una reacción de cierre del anillo, se obtuvo el compuesto 202. El carbonilo del compuesto 202 puede reaccionar con un nucleófilo, como un reactivo de Grignard, un reactivo de Organo litio, o un perfluoroalquil trimetilsilano para formar el compuesto 203. R³ puede seleccionarse de grupos quiral o aquiral opcionalmente sustituidos tales como heteroalquilo, alquilo, perfluoroalquilo, alqueno, alquino, arilo, heteroarilo, cicloalquilo y heterocicloalquilo. El grupo hidroxilo del compuesto 203 puede convertirse en R⁴, que puede seleccionarse de halógeno y grupos quiral o aquiral opcionalmente sustituidos tales como alcoxi, silanoxi, heteroariloxi y ariloxi.

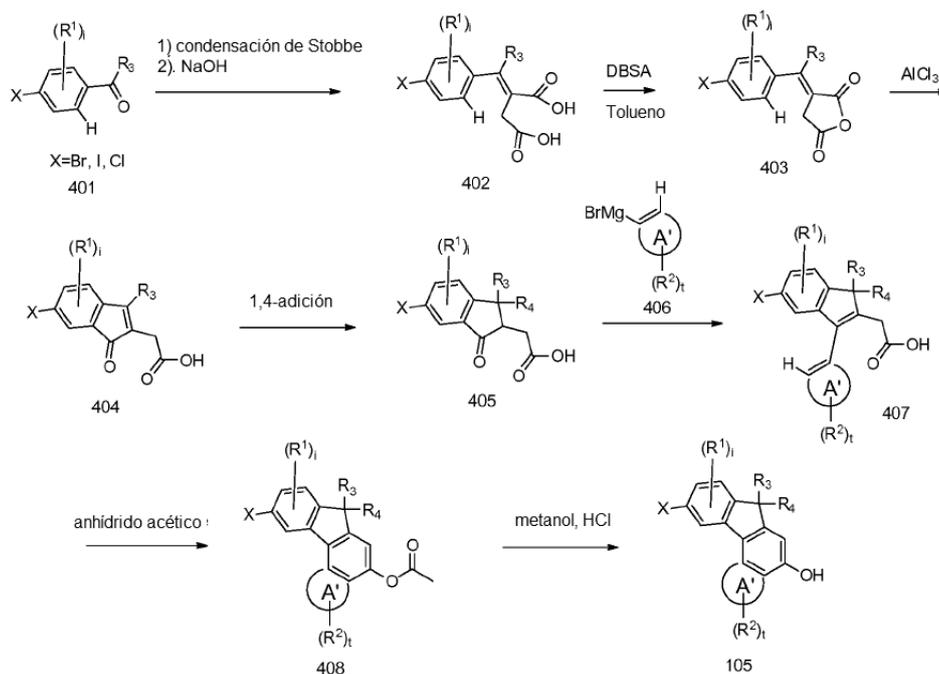
Esquema 3



El Esquema 3 ilustra una tercera manera de convertir el compuesto 103 en compuesto 105. El compuesto 202 del Esquema 2 puede reducirse a 301 usando una reducción de Wolff-Kishner o su versión modificada. Ejemplos se pueden encontrar en "Practical procedures for the preparation of N-tert-butyltrimethylsilylhydrozones and their use in modified Wolff-Kishner reductions and in the synthesis of vinyl halides and gem-dihalides" por Furrow, M.E., et al, J Am Chem Soc: 126(17): 5436-45, 5 de mayo de 2004, y referencias en el mismo. Después de la protección con hidroxilo, el compuesto 302 tiene una gema-carbono muy nucleofílico una vez desprotonado por una base como LDA o reactivo de Grignard de metilo. Para los expertos en la técnica, el compuesto desprotonado 302 puede convertirse en compuesto sustituido con R^3 y R^4 haciéndolo reaccionar con electrófilos tales como haluros de alquilo, dióxido de carbono, cloruros de ácido, nitrilos y derivados de cloroformiato. Como resultado, el compuesto 105 se puede preparar con R^3 y R^4 seleccionados de hidrógeno, grupos quiral o aquiral opcionalmente sustituidos seleccionados de heteroalquilo, alquilo, cicloalquilo, carboxi, alquilcarbonilo, alcóxicarbonilo, alquilcarbonilo, alcóxicarbonilo, aminocarbonilo, arilcarbonilo, ariloxicarbonilo o R^3 y R^4 se pueden tomar junto con cualquier átomo interviniente para formar un grupo seleccionado de oxo, cicloalquilo opcionalmente sustituido y heterocicloalquilo opcionalmente sustituido.

Los Esquemas 4 y 5 resumen dos nuevos procedimientos de preparación del compuesto 105, que se cree que no se han descrito previamente.

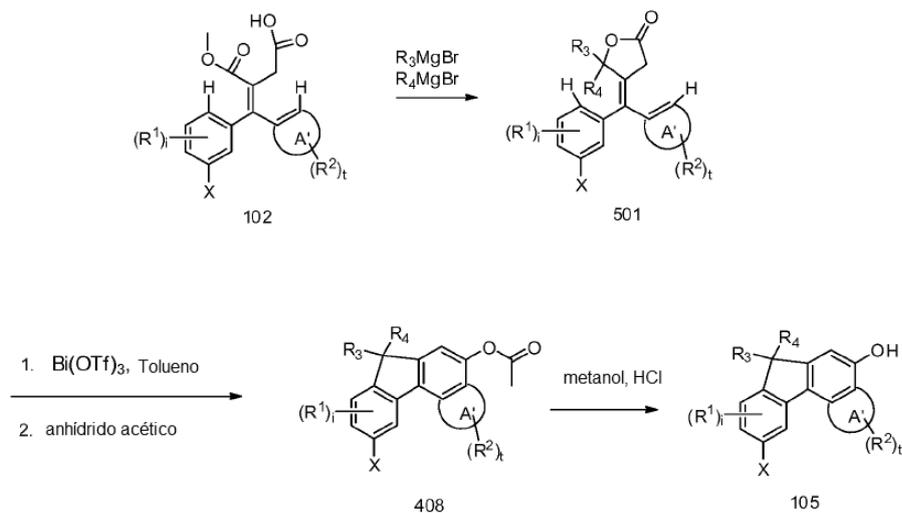
Esquema 4



El Esquema 4 comienza con la aril cetona 401. R³ puede seleccionarse de hidrógeno, grupos quiral o aquiral opcionalmente sustituidos tales como heteroalquilo, alquilo, perfluoroalquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, heteroarilo, cicloalquilo y heterocicloalquilo.

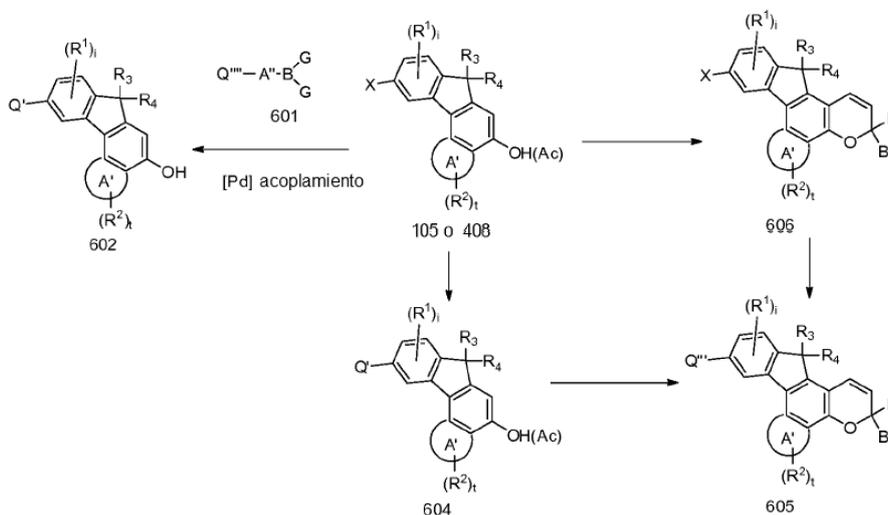
- 5 Después de una reacción de Stobbe con succinato de dimetilo, el compuesto 402 se convierte en un anhídrido 403. Este anhídrido puede transformarse en un ácido de indenona 404 con el uso de cloruro de aluminio. Una reacción de adición 1,4 puede hacerse con el uso de nucleófilos como reactivo organometálico, amina, alcohol y tiol. La reacción produce ácido indano 405. R⁴ puede seleccionarse de hidrógeno, grupos quiral o aquiral opcionalmente sustituidos tales como heteroalquilo, alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, heteroarilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, amino, alcoxi y tiol. El compuesto 405 se puede hacer reaccionar con un reactivo de Grignard 406 para formar el compuesto 407 después de un tratamiento ácido. El compuesto 407 experimenta una reacción de cierre del anillo en anhídrido acético seguido por metanólisis para formar el producto 408, que puede ser utilizado bien sea directamente en el Esquema 6, o convertido en compuesto 105 por hidrólisis.
- 10

Esquema 5



El Esquema 5 comienza con el producto de Stobbe 102, que reacciona con un reactivo de Grignard para proporcionar el compuesto 501. R³ y R⁴ pueden seleccionarse de grupos quiral o aquiral opcionalmente sustituidos tales como heteroalquilo, alquilo, perfluoroalquilo, alquenoilo, alquinilo, arilo, heteroarilo, cicloalquilo y heterocicloalquilo. Después de tratar con triflato de bismuto en tolueno y luego anhídrido acético, se producen secuencialmente dos reacciones de cierre de anillo en el mismo recipiente. La reacción da como resultado el compuesto 408, que puede convertirse en el compuesto 105.

Esquema 6

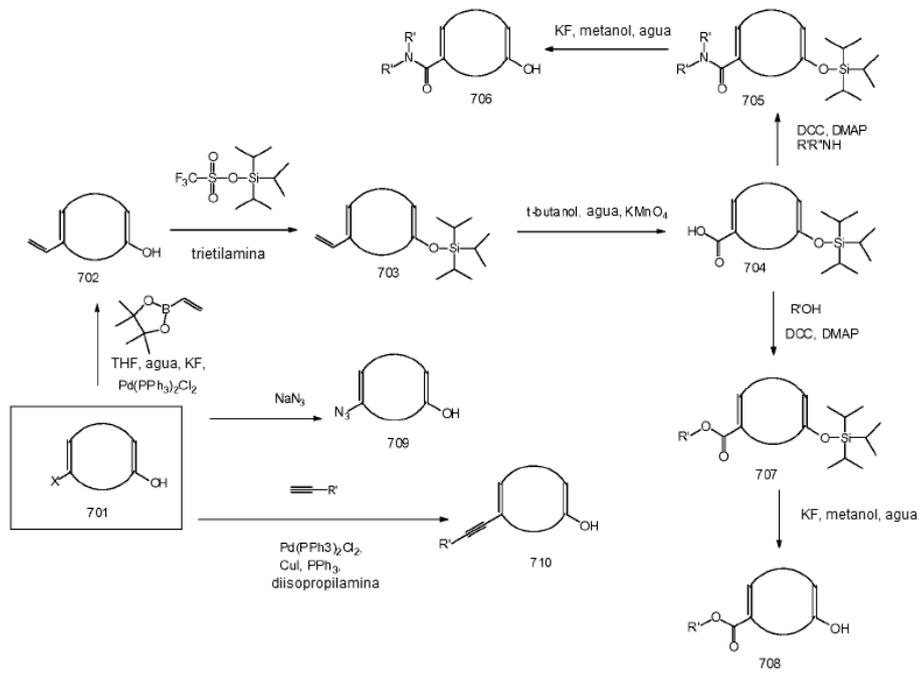


El Esquema 6 ilustra procedimientos de conversión de compuestos 105 (con -OH) o 408 (con acetato) en otros compuestos de anillo condensados con indeno. El grupo hidroxilo de 105 puede usarse en la química para formar el colorante de pirano 606, cuyo halógeno puede convertirse en Q''' como se observa en el Esquema 10. El halógeno X de 105 puede convertirse en Q' con la formación del compuesto 604. Los detalles se discuten en los Esquemas 7-9. El compuesto 604 puede reaccionar con un alcohol de propargilo para formar el colorante de pirano 605. Cuando se usa la reacción de Suzuki, los Q''' y A'' del derivado de ácido borónico 601 forman juntos un Q' en 602. Se pueden encontrar procedimientos para la síntesis de los derivados del ácido borónico a partir de la "Palladium(0)-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Alkoxydiboron with Haloarenes: A Direct Procedure for Arylboronic Esters, J. Org. Chem. 60, páginas 7508-7519, 1995" by Miyaura, Norio et al. y referencias en el mismo. Como se describe aquí, G puede ser -OH o -O-Alquilo; A'' puede seleccionarse de arilo, alquenoilo, alquinilo y heteroarilo; Q''' puede seleccionarse de halógeno, -OH, -N₃, -NR^aR^a, -N(R^a)C(O)Q'', Q'', -CN, -C(O)OR^a, -C≡C-R^a, -C(R^a)=C(R^a)(R^a), -OC(O)R^a, -OC(O)OR^a, -SR^a, -OS(O₂)R^b, C(O)NR^aR^a y un agente de alargamiento L. Los grupos Q''' y A'' forman conjuntamente el grupo Q'. B y B' pueden seleccionarse cada uno independientemente de L, hidrógeno, halógeno y grupos quiral o aquiral opcionalmente sustituidos tales como metaloceno, alquilo o perfluoroalquilo, alquenoilo, alquinilo, heteroalquilo, alcoxi, perfluoroalcoxi, arilo, heteroarilo, heterocicloalquilo y cicloalquilo, o en el que B y B' se toman junto con cualquier átomo interviniente para formar un grupo tal como cicloalquilo opcionalmente sustituido y heterocicloalquilo opcionalmente sustituido.

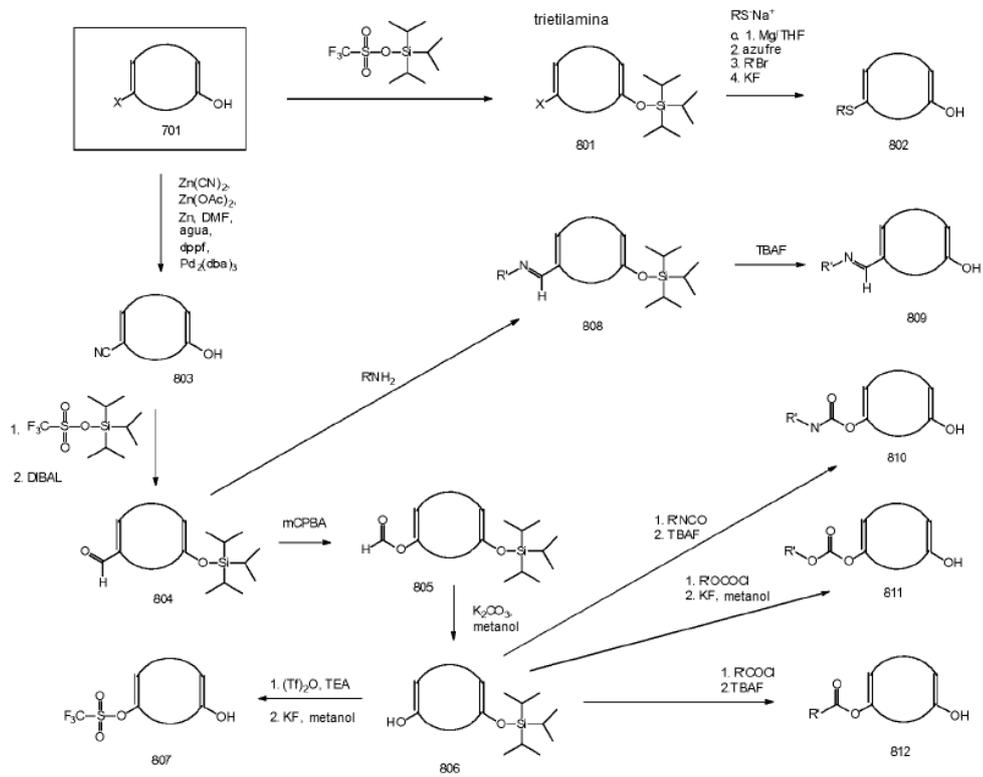
El grupo Q' puede seleccionarse de halógeno, -OH, -N₃, -NR^aR^a, -N(R^a)C(O)Q'', Q'', -CN, -C(O)OR^a, -C≡C-R^a, -C(R^a)=C(R^a)(R^a), -OC(O)R^a, -OC(O)OR^a, -SR^a, -OS(O₂)R^b, C(O)NR^aR^a. El grupo Q''' puede seleccionarse de halógeno, -OH, -N₃, -NR^aR^a, -N(R^a)C(O)Q'', Q'', -CN, -C(O)OR^a, -C≡C-R^a, -C(R^a)=C(R^a)(R^a), -OC(O)R^a, -OC(O)OR^a, -SR^a, -OS(O₂)R^b, y C(O)NR^aR^a.

Los Esquemas 7, 8 y 9 ilustran detalles de la conversión de halógeno en Q'. Las sustancias químicas se realizan en la etapa hidroxilo a partir del compuesto 105, que se muestra como el compuesto 701 que representa un naftol en los Esquemas 7 y 8. El producto del esquema 8, representado por el compuesto 801, se usa en el Esquema 9 como material de partida para formar los compuestos mostrados. Cada uno de los productos hidroxilo de los compuestos 702, 706, 708, 709, 710, 802, 803, 807, 809, 810, 811, 812, 901, 903, 904 y 906 puede convertirse en compuestos fotocromáticos de pirano usando la química del alcohol propargílico mostrado en el Esquema 6.

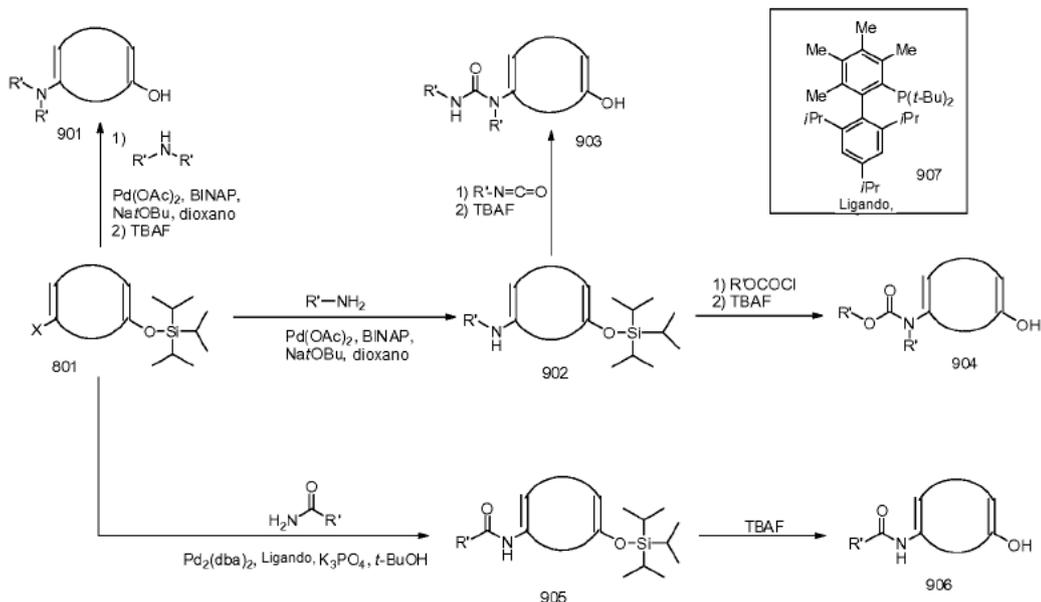
Esquema 7



Esquema 8

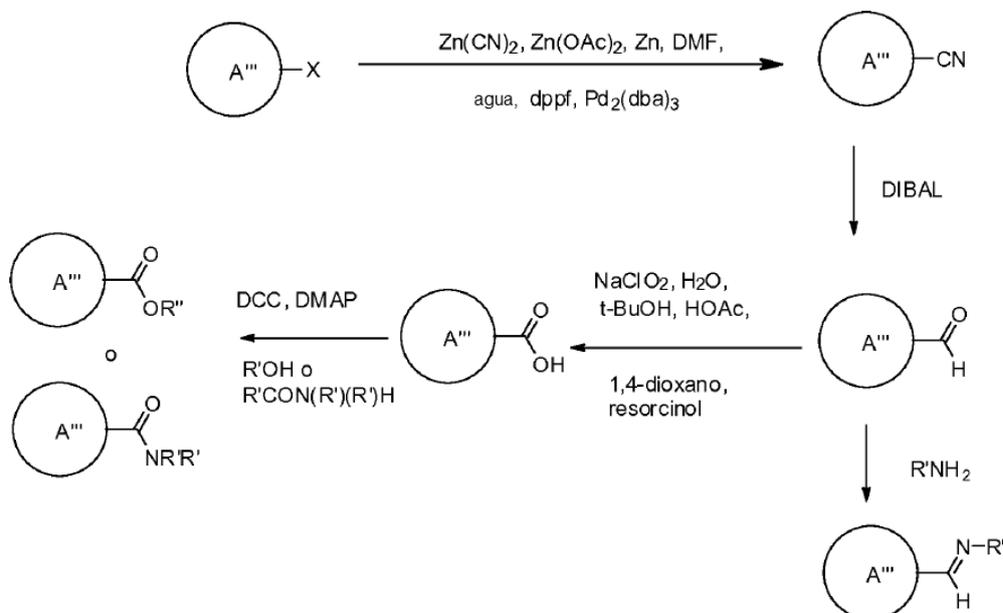


Esquema 9



5 El Esquema 10 muestra las reacciones químicas que pueden realizarse sobre el colorante dicroico fotocromico. A''' es una representación simplificada de 606 del Esquema 6. El Esquema 10 demuestra cómo convertir grupos -X a -Q''' tales como ciano, aldehído, ácido carboxílico y grupos quiral o aquiral opcionalmente sustituidos seleccionados de imina, aloxicarbonilo, aminocarbonilo y ariloxicarbonilo en la posición descrita. Los procedimientos de cianación y oxidación se han descrito en la Publicación de Patente U.S. No. 2009/0309076A1.

Esquema 10



10 La presente invención se describe más particularmente en los siguientes ejemplos, que están destinados a ser ilustrativos solamente, puesto que numerosas modificaciones y variaciones en los mismos serán evidentes para los expertos en la técnica. A menos que se especifique otra cosa, todas las partes y todos los porcentajes son en peso.

Ejemplos

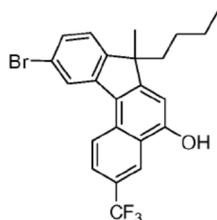
La parte 1 describe la preparación de los Ejemplos 1-18 correspondientes a los naftoles y los Ejemplos 1A-5A, 9A, 10A y 13A-18A correspondientes al indenonaftopirano. La Parte 2 describe la prueba de las propiedades fotocromáticas de los Ejemplos 2A-5A, 10A, 13A y 18A.

- 5 En los ejemplos siguientes, las siguientes abreviaturas tienen los siguientes significados. Si una abreviatura no está definida, tiene su significado generalmente aceptado.
- | | | |
|----|-----------------------|---|
| | BINAP | = 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilo |
| | Bi(OTf) ₃ | = triflato de bismuto |
| | CuI | = yoduro de cobre |
| 10 | DHP | = 3,4-dihidro-2H-pirano |
| | DCC | = dicitclohexilcarbodiimida |
| | DCM | = diclorometano |
| | DBSA | = ácido dodecilbencenosulfónico |
| | DIBAL | = hidruro de diisobutilaluminio |
| 15 | DMAP | = 4-dimetilaminopiridina |
| | DME | = dimetil éter |
| | DMF | = N,N-dimetilformamida |
| | DMSO | = dimetilsulfóxido |
| | Dppf | = 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno |
| 20 | EtMgBr | = bromuro de etil magnesio |
| | Et ₂ O | = dietiléter |
| | g | = gramo |
| | h | = hora |
| | HPLC | = cromatografía líquida de alto rendimiento |
| 25 | (iPr) ₂ NH | = diisopropil amina |
| | HOAc | = ácido acético |
| | LDA | = diisopropilamida de litio |
| | KMnO ₄ | = permanganato de potasio |
| | M | = molar (molaridad) |
| 30 | mCPBA | = ácido meta-cloroperoxibenzoico |
| | MeLi | = metil litio |
| | mg | = miligramo |
| | min | = minutos |
| | mL | = mililitro |
| 35 | mmol | = milimoles |
| | mM | = milimolar |
| | NatOBu | = <i>tert</i> -butóxido de sodio |
| | N | = normal (normalidad) |
| | ng | = nanogramo |

	nm	= nanómetro
	nM	= nanomolar
	NMP	= N-metil pirrolidona
	RMN	= resonancia magnética nuclear
5	Pd(OAc) ₂	= acetate de paladio
	Pd ₂ (dba) ₃	= tris(dibencilidenoacetona)dipaladio (0)
	PPh ₃	= trifenilfosfina
	PPTS	= p-toluenosulfonato de piridina
	pTSA	= ácido p-toluenosulfónico
10	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	= cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio (II)
	PBS =	Solución salina tamponada con fosfato
	TBAF	= Fluoruro de tetra-n-butilamonio
	THF	= tetrahidrofurano
	TLC	= cromatografía en capa fina
15	t-BuOH	= t-butanol
	(Tf) ₂ O	= anhídrido de ácido trifluorometanosulfónico
	μl	= microlitro
	mM	= micromolar
	Zn(OAc) ₂	= acetato de zinc
20	Zn(CN) ₂	= Cianuro de zinc

Parte 1- Preparación de Ejemplos

Ejemplo 1



25

Etapa 1

Una mezcla de 4-bromoacetofenona (148 g), éster dimetilsuccínico (130 g) y tolueno (2,5 l) se agitó mecánicamente en un matraz de reacción adecuado. Se añadió t-butóxido de potasio (100 g) en una porción y se formó un precipitado. Después de mezclar una hora, se añadió agua (1 l). La capa acuosa recuperada se lavó dos veces con tolueno (200 ml) y se acidificó con HCl 12 N a pH de 2. El producto se extrajo con acetato de etilo y luego se recristalizó a partir de una mezcla de éter etílico/hexanos (1/1). Se obtuvieron cristales blancos (170 g). La RMN indicó que el producto tenía una estructura consistente con el ácido (E)-4-(4-bromofenil)-3-(metoxicarbonil)pent-3-enoico.

35

Etapa 2

El producto de la Etapa 1 (160 g) se mezcló con solución de agua de hidróxido de sodio al 50% en peso (200 g) y agua (4 litros) en un vaso de precipitados de cuatro litros. La mezcla se calentó hasta hervir y después de una hora más tarde el pH de la solución se ajustó a aproximadamente 2 usando HCl 12 N. El precipitado resultante se recogió

por filtración. Se obtuvieron cristales blancuzcos (152 gramos). La RMN indicó que el producto tenía una estructura consistente con el ácido (E)-2-(1-(4-bromofenil)etiliden)succínico.

Etapa 3

5 Se añadió una mezcla del producto de la Etapa 2 (152 g), DBSA (5 g) y tolueno (1 l) a un matraz de reacción y se calentó hasta reflujo con eliminación de agua usando una trampa Dean-Stark, durante dos horas. La mezcla resultante se hizo pasar a través de una columna de tapón de sílica gel y se lavó la columna de tapón con acetato de etilo/hexanos 2/8 (v/v) y se concentró. El tipo de sílica gel usado en este y otros ejemplos era Grado 60, malla 230-400. Al aceite resultante, se añadieron hexanos (1 l). El producto se cristalizó y se recogió por filtración y se secó bajo vacío. Se obtuvieron cristales blancuzcos (130 gramos). La RMN indicó que el producto tenía una estructura
10 consistente con (E)-3-(1-(4-bromofenil) etiliden)dihidrofuran-2,5-diona.

Etapa 4

A una mezcla agitada del cloruro de aluminio (130 g) y cloruro de metileno (1 l), se añadió el producto de la Etapa 3 (125 g) en tres porciones a lo largo de un intervalo de 5 minutos. Después de agitar a temperatura ambiente durante 2 horas, la HPLC mostró que la reacción se completó con la formación de dos productos. La mezcla de reacción se
15 vertió lentamente en agua (2 l). Se observó generación de humo. Se formó una gran cantidad de sólido amarillo. Se añadió THF (1 l) a la mezcla para disolver el sólido amarillo. La capa de agua se saturó con NaCl sólido y después se separó mediante un embudo separador. La capa orgánica recuperada se secó sobre sulfato de magnesio y se concentró. Se añadió acetato de etilo (200 ml) y los cristales amarillos que se formaron se recogieron y se secaron (50 gramos). La RMN indicó que el producto tenía una estructura consistente con ácido 2-(6-bromo-3-metil-1-oxo-1H-inden-2-il) acético.
20

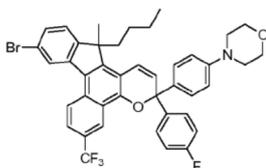
Etapa 5

Un matraz de reacción que contenía una mezcla de cloruro de manganeso (7,46 g) y cloruro de litio (5 g) se secó a 200 °C en una estufa de vacío durante una hora. Bajo la protección de nitrógeno, se añadió THF (200 ml). Después de 30 minutos, se añadieron cloruro de cobre (I) (0,59 g) y el producto de la Etapa 4 (19,4 g). La mezcla se agitó
25 hasta que se despejó y se enfrió hasta 0 °C. A la mezcla resultante, se añadió gota a gota una solución de THF 2M de bromuro de butil magnesio (99 ml) durante 2 horas. Después de la adición, la mezcla se agitó a 0 °C durante 2 horas y se añadió agua (200 ml). El pH de la mezcla se ajustó a ~ 2 utilizando HCl 12N. Se añadió acetato de etilo (200 ml). La porción orgánica recuperada se secó y se concentró. El producto se purificó mediante CombiFlash®Rf de Teledyne ISCO. Se obtuvo aceite (4 g) como producto. La RMN indicó que el producto tenía una estructura
30 consistente con ácido 2-(5-bromo-1-butil-1-metil-3-oxo-2,3-dihidro-1H-inden-2-il) acético.

Etapa 6

Se colocó magnesio sólido (1,5 g) en un matraz de reacción equipado con un embudo de goteo y se secó en un horno. Se añadieron THF (60 ml) y 1-bromo-4-trifluorometilbenceno (15,3 g). Con la iniciación de una gota de 1,2-dibromoetano, el reactivo de Grignard comenzó a formarse. Se usó un baño de hielo para controlar la temperatura
35 alrededor de la temperatura ambiente. Después de dos horas, se puso una solución del producto de la Etapa 5 (4,2 g) en THF anhidro (20 ml) en el embudo de goteo y se añadió a la mezcla de reacción durante un intervalo de 10 minutos. Después de la adición, la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas y se añadió agua (100 ml). El pH se ajustó a aproximadamente 2 utilizando HCl 12 N. Se añadió acetato de etilo (100 ml) y la fase orgánica resultante se recogió mediante un embudo separador, se lavó con NaCl/agua, se secó sobre sulfato de magnesio y se concentró. El aceite obtenido se redisolvió en tolueno (100 ml) en un matraz de reacción. Se añadió anhídrido acético (10 gramos) y triflato de bismuto (0,5 g). La mezcla se sometió a reflujo durante 1 hora y se enfrió hasta temperatura ambiente. Se añadió metanol (100 ml) y HCl 12 N (1 ml). La mezcla se sometió a reflujo durante 12 horas. Se eliminó todo el solvente. Se aplicó una separación de la columna del tapón de sílica gel al producto crudo. Se obtuvo aceite (3 g) como producto. La RMN indicó que el producto tenía una estructura consistente con 10-bromo-7-butil-7-metil-3-(trifluorometil)-7H-benzo[c]fluoren-5-ol.
45

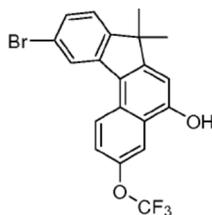
Ejemplo 1A



50 El producto de la Etapa 6 (3 g) del Ejemplo 1 se colocó en un matraz de reacción. Al matraz, se añadieron 2,1 g de 1-(4-fluorofenil)-1-(4-(N-morfolino)fenil)prop-2-in-1-ol, 1,2-dicloroetano (30 ml) y ácido p-toluenosulfónico (70 mg). La mezcla se sometió a reflujo durante 4 horas. Se eliminó todo el solvente. Se usó una columna de tapón de sílica gel para purificar el producto. Se obtuvo un aceite parduzco (2 gramos) como producto. La RMN indicó que el producto

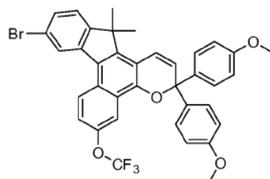
tenía una estructura consistente con 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(N-morfolino)fenil)-10-bromo-6-trifluorometil-13-metil-13-butil-3,13-dihidro-indeno [2',3': 3,4]nafto [1,2-b] pirano.

Ejemplo 2



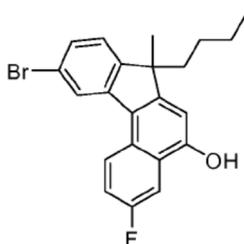
5 Se siguieron los procedimientos del Ejemplo 1 excepto que: en la Etapa 5, se usó una solución de THF 1,4 M de bromuro de metilmagnesio en lugar de bromuro de butilmagnesio; y en la Etapa 6, se usó 1-bromo-4-trifluorometoxibenceno en lugar de 1-bromo-4-trifluorometilbenceno. La RMN indicó que el producto tenía una estructura consistente con 10-bromo-7,7-dimetil-3-(trifluorometoxi)-7H-benzo[c]fluoren-5-ol.

10 Ejemplo 2A



15 Se siguieron los procedimientos del Ejemplo 1A excepto que se usó 10-bromo-7,7-dimetil-3-(trifluorometoxi)-7Hbenzo[c]fluoren-5-ol del Ejemplo 2 en lugar de 10-bromo-7-butilo-7-metil-3-(trifluorometil)-7H-benzo[c]fluoren-5-ol; Se utilizó 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1-(4-fluorofenil)-1-(4-(N-morfolino)fenil)prop-2-in-1-ol. La RMN indicó que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-bis(4-metoxifenil)-10-bromo-6-trifluorometoxi-13,13-dimetil-3,13-dihidroindeno [2',3':3,4]nafto [1,2-b] pirano.

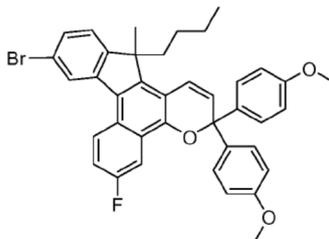
Ejemplo 3



20 Se siguieron los procedimientos del Ejemplo 1 excepto que en la Etapa 6 se usó 1-bromo-4-fluorobenceno en lugar de 1-bromo-4-trifluorometilbenceno. La RMN indicó que el producto tenía una estructura consistente con 10-bromo-7-butil-3-fluoro-7-metil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol.

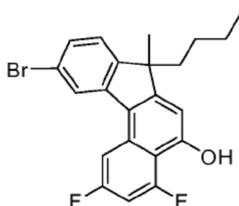
Ejemplo 3A

25



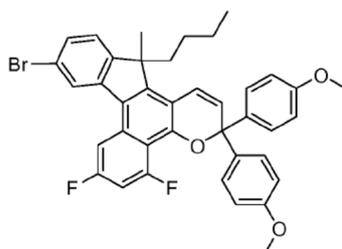
- 5 Se siguieron los procedimientos del Ejemplo 1A excepto que se usó 10-bromo-7-butil-3-fluoro-7-metil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol del Ejemplo 3 en lugar de 10-bromo-7-butil-7-metil-3-(trifluorometil)-7H-benzo[c]fluoren-5-ol; 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1-(4-fluorofenil)-1-(4-(N-morfolino)fenil)prop-2-in-1-ol. RMN indicó que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-bis(4-metoxifenil)-10-bromo-6-fluoro-13-metil-13-butil-3,13-dihidroindeno [2',3':3,4]nafto[1,2-b] pirano.

Ejemplo 4



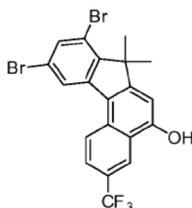
- 10 Se siguieron los procedimientos del Ejemplo 1 excepto que en la Etapa 6 se usó 1-bromo-3,5-difluorobenceno en lugar de 1-bromo-4-trifluorometilbenceno. La RMN indicó que el producto tenía una estructura consistente con 10-bromo-7-butil-2,4-difluoro-7-metil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol.

Ejemplo 4A



- 15 Se siguieron los procedimientos del Ejemplo 1A excepto que se usó 10-bromo-7-butil-2,4-difluoro-7-metil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol del Ejemplo 4 en lugar de 10-bromo-7-butil-7-metil-3-(trifluorometil)-7H-benzo[c]fluoren-5-ol; 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1-(4-fluorofenil)-1-(4-(N-morfolino)fenil)prop-2-in-1-ol. La RMN indicó que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-bis(4-metoxifenil)-10-bromo-5,7-difluoro-13-metil-13-butil-3,13-dihidroindeno [2',3':3,4]nafto[1,2-b] pirano.
- 20

Ejemplo 5



Etapa 1

Se secó un matraz de 2 l con tribromobenceno (100 g) y una barra de agitación magnética en una estufa de vacío a 80 °C durante 4 horas. Se añadió THF seco (500 ml). La mezcla resultante se colocó en un baño de hielo saturado con NaCl. Se añadió cloruro de isopropil magnesio 3M (160 ml) gota a gota a la solución a una tasa de tal manera que la temperatura interior se controló a -20 hasta 0 °C. La adición se terminó en aproximadamente 30 minutos a 1 hora. La mezcla se agitó durante media hora a la misma temperatura y se añadió lentamente bis(2-(N, N-dimetilamino)etil] éter (61 g) durante un intervalo de 5 minutos y se formó una gran cantidad de precipitado. La mezcla resultante se agitó durante 20 minutos más y se añadió una mezcla de cloruro de 4-trifluorometilbenzoilo (73 g) y THF (100 ml) durante un intervalo de 5 minutos. La mezcla resultante se agitó durante una noche. Se añadió agua (100 ml) lentamente y el pH se ajustó a 2 con HCl 3N. La capa orgánica se recogió mediante un embudo de separación, se lavó con NaOH al 5%/agua y NaCl/agua, se secó y se concentró. Al aceite recuperado, se añadió metanol (300 ml) y el producto se cristalizó. El producto se recogió por filtración. La RMN mostró que los cristales blancos obtenidos (87 g) tenían una estructura consistente con 3,5-dibromo-4'-trifluorometilbenzofenona.

Etapa 2

Se colocó una mezcla de 3,5-dibromo-4'-trifluorometilbenzofenona (75 g) de la Etapa 1, éster dimetilsuccínico (32,2 g) y tolueno (800 ml) en un matraz de 5 l de tres cuellos equipado con un agitador mecánico. Se añadió sólido de t-butóxido de potasio (22,6 g) de forma discontinua durante un intervalo de 30 minutos. Se observó una reacción exotérmica junto con la formación de una gran cantidad de precipitado. Después de dos horas, se añadió agua (500 ml) y se obtuvo una mezcla lechosa. El pH de la mezcla se ajustó a ~ 2 usando HCl 3 N. Después de agitar a temperatura ambiente durante 10 minutos, la capa orgánica se recogió, se lavó con NaCl/HCl, se secó sobre MgSO₄. Después de la concentración, se añadieron hexanos y se formaron cristales blancos. Los cristales se recogieron por filtración. La RMN mostró que el producto obtenido (62 gramos) tenía una estructura consistente con ácido (E)-4-(3,5-dibromofenil)-3-(metoxicarbonil)-4-(4-(trifluorometil)fenil)but-3-enoico.

Etapa 3

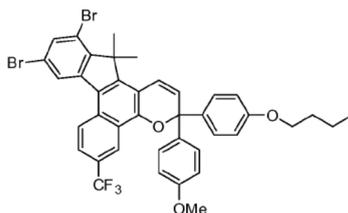
El cloruro de lantano anhidro sólido (III) (100 g) y se trituró hasta un polvo muy fino y luego se mezcló con cloruro de litio (52 g) y THF seco (1 litro) en un matraz de tres bocas de 5 litros equipado con un agitador mecánico y un embudo de goteo. La mezcla se sometió a reflujo durante algunas horas hasta que se disolvió. El sólido de ácido (E)-4-(3,5-dibromofenil)-3-(metoxicarbonil)-4-(4-(trifluorometil)fenil) but-3-enoico (106 g) de la Etapa 2 se disolvió en la mezcla. A continuación, la mezcla se enfrió hasta -15 °C. Se colocó una solución de cloruro de metilmagnesio 3M (238 ml) en el embudo de goteo. El primer 30% del Grignard se añadió lentamente a la mezcla. Se observó la generación de burbujas de gas. Después de que la temperatura regresó a -15 °C, el resto del Grignard se añadió a la mezcla en 2 minutos. Después de 30 minutos, se añadió lentamente agua (1 l) a la mezcla y el pH se ajustó a ácido usando ácido acético. La mezcla se volvió transparente con la formación de dos capas. Se eliminó la capa de agua. La capa orgánica se lavó con NaCl/agua cuatro veces y luego se concentró hasta secar. Se recuperó un sólido ligeramente amarillento y se disolvió en tolueno. La solución se filtró usando una columna de tapón de sílica gel y la solución transparente recuperada se concentró hasta sequedad. Se obtuvo un producto sólido blanco y se usó en el siguiente paso sin purificación adicional. Una porción del producto se recristalizó a partir de metanol y el análisis de RMN mostró que los cristales purificados tenían una estructura consistente con (E)-4-((3,5-dibromofenil) (4-(trifluorometil)fenil) metileno)-5,5-dimetildihidrofuran-2 (3H)-ona.

Etapa 4

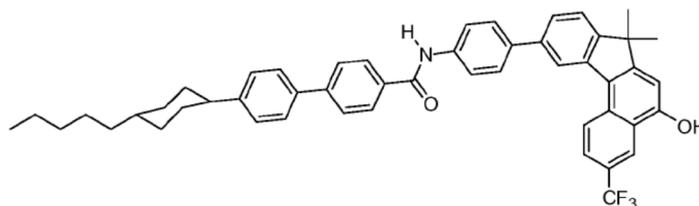
En un matraz de reacción se añadió el producto de la Etapa 3, tolueno (500 ml), triflato de bismuto (20 g) y ácido acético (0,24 g). La mezcla resultante se agitó a reflujo durante 1 hora. Después de enfriar a temperatura ambiente, se añadió anhídrido acético (100 ml). La mezcla se calentó de nuevo a reflujo y después de una hora, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se filtró a través de una columna de tapón de sílica gel. La solución clara recuperada se concentró a sequedad. Se añadió acetona (50 ml) al sólido obtenido para formar una suspensión y se añadió posteriormente metanol (250 ml). La mezcla resultante se enfrió para formar cristales. Los cristales blancos recuperados (58 g) se analizaron por RMN, lo que mostró que el producto tenía una estructura consistente con 8,10-dibromo-7,7-dimetil-3-(trifluorometil)-7H-benzo[c]fluoren-5-ilo.

Etapa 5

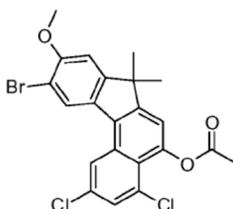
A un matraz que contenía acetato de 8,10-dibromo-7,7-dimetil-3-(trifluorometil)-7H-benzo[c]fluoren-5-ilo Se añadió metanol (20 ml) y tetrahidrofurano (2,42 g) de la Etapa 4 se añadió metanol (20 ml) y tetrahidrofurano (10 ml). Se añadió ácido clorhídrico concentrado (1 ml) y la solución se calentó hasta reflujo durante 4 h. El solvente se eliminó bajo vacío y el residuo se purificó por filtración a través de un tapón de sílica gel, usando una mezcla de hexano/acetato de etilo 4:1 como eluyente. Las fracciones que contenían el material deseado se agruparon y concentraron para proporcionar un sólido de color crema (1,63 g). El análisis por RMN del sólido de color crema indicó una estructura que era consistente con 8,10-dibromo-7,7-dimetil-3-(trifluorometil)-7H-benzo[c]fluoren-5-ol.

Ejemplo 5A

5 A una solución de cloroformo (100 ml) del producto de la Etapa 5 del Ejemplo 5, (36,24 g) se le añadió 1-(4-butoxifenil)-1-(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol (28,00 g) y ácido 4-dodecilbencenosulfónico (2,40 g). La solución se calentó hasta reflujo durante 8 h. La mezcla de reacción se concentró bajo presión reducida para proporcionar un residuo oleoso. El residuo se purificó por cromatografía de columna usando mezclas de hexano acetato de etilo 9:1 como eluyente. Las fracciones que contenían el material deseado se agruparon y se concentraron hasta un residuo aceitoso. El residuo se recristalizó a partir de diclorometano y metanol. Los cristales se recogieron por filtración a vacío y se secaron para proporcionar un sólido gris (20,00 g). El análisis por RMN del sólido gris indicó una estructura que era consistente con 3-(4-butoxifenil)-3-(4-metoxifenil)-10,12-dibromo-6-trifluorometil-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno [2',3':3,4]nafto[1,2-b] pirano.

Ejemplo 6

15 Acetato de 8,10-dibromo-7,7-dimetil-3-(trifluorometil)-7H-benzo[c]fluoren-5-ilo (53,88 g) de la Etapa 4 del Ejemplo 5 y 4'-(4-transpenticiclohexil)-N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida (56,27 g) se disolvió en un matraz de reacción que contenía una mezcla 1:1 de tolueno (1000 ml) y etanol (1000 ml). Se añadieron carbonato de potasio (42,26 g) y trifetilfosfina (8,02 g) y la solución se desgasificó burbujeando nitrógeno durante 20 min. Se añadió acetato de paladio (2,29 g) y la mezcla se calentó hasta reflujo durante 3 h. La mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente y se añadió una suspensión desgasificada de cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio (II) (7,15 g) en tolueno (100 ml) y etanol (100 ml). La mezcla de reacción se calentó hasta reflujo durante 16 h. La mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente y se diluyó con acetato de etilo (500 ml). La mezcla se filtró a través de un lecho de coadyuvante de filtración CELITE® y el filtrado se recogió y se concentró in vacuo para proporcionar un residuo. El residuo se purificó por cromatografía de columna utilizando como eluyente mezcla de tolueno y acetato de etilo 19: 1. Las fracciones que contenían el producto deseado se agruparon y concentraron in vacuo para proporcionar un residuo de color crema. Se añadió tolueno al residuo para precipitar el producto. El precipitado resultante se recogió por filtración a vacío y se secó para proporcionar un sólido de color crema (32 g). El análisis por RMN del sólido de color crema indicó una estructura que era consistente con 7,7-dimetil-3-trifluorometil-10-[4-(4-(4-(4-trans-penticiclohexil)fenil)benzamido)fenil]-7H-Benzo[c]fluoren-5-ol.

Ejemplo 7

Etapa 1 a Etapa 4

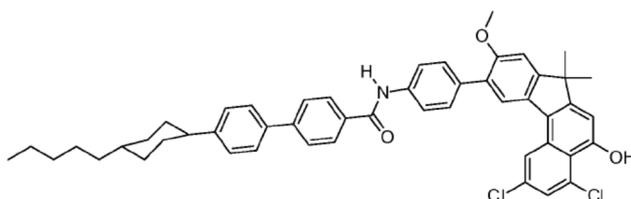
35 Se siguieron los procedimientos las Etapas 1 a 4 del Ejemplo 5, excepto que en la etapa 1 se usó 3,5-diclorobromobenceno y cloruro de 4-metoxibenzoilo en lugar de tribromobenceno y cloruro de 4-

trifluorometilbenzoilo. Como producto se obtuvo un sólido de color blanquecino. La RMN indicó que el producto tenía una estructura consistente con acetato de 2,4-dicloro-9-metoxi-7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ilo.

Etapa 5

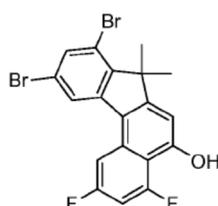
- 5 En un matraz de reacción se agitó una mezcla del producto de la Etapa 4 (5 g), NBS (2,7 g) y DMF (100 ml) y se calentó hasta 90 °C. Dos horas más tarde, la mezcla de reacción se vertió en agua (400 ml) y se extrajo con acetato de etilo/THF (1/1) (200 ml). La capa orgánica se recogió, se lavó tres veces con solución de bisulfito de sodio en agua, se secó y se concentró. Al producto recuperado, se añadió metanol (100 ml). Después de la filtración, se obtuvo un sólido blanquecino (4,4 g) como producto. La RMN indicó que el producto tenía una estructura consistente con acetato de 10-bromo-2,4-dicloro-9-metoxi-7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ilo.

10 Ejemplo 8



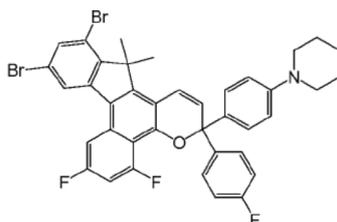
- 15 Una mezcla del producto del Ejemplo 7, acetato de 10-bromo-2,4-dicloro-9-metoxi-7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ilo (4,3 g), 4'-(4-trans-pentilciclohexil)-N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida (4.94 g), carbonato de sodio (4 g), THF (200 ml), agua (20 ml) y Tetrakis(trifenilfosfina)paladio (0) (1 g) se colocó en un matraz de reacción y se desgasificó burbujeando nitrógeno a través de la mezcla durante 10 minutos. La mezcla se calentó hasta reflujo durante 17 horas. Se añadió carbonato de potasio (5 g) y etanol (50 ml) y la mezcla resultante se sometió a reflujo durante 8 horas, se extrajo usando THF y agua saturada con cloruro de sodio. La capa orgánica resultante se recogió, se lavó con 100 ml de HCl 1 N tres veces, se lavó con 100 ml de solución de agua con sulfito de sodio 1 N una vez, se lavó con agua saturada con cloruro de sodio una vez, se secó sobre sulfato de magnesio y se concentró. El residuo recuperado se disolvió en tolueno/THF 10/1 (v/v) (200 mL) y se pasó a través de una columna de tapón de sílica gel que se lavó usando tolueno/THF 10/1 para recuperar el producto. La solución transparente resultante se concentró y se añadió a metanol y se agitó durante media hora. El sólido resultante se recogió y se secó para proporcionar un sólido blanquecino (7,5 g) como el producto. La RMN indicó que el producto tenía una estructura consistente con N-(4-(2,4-dicloro-5-hidroxi-9-metoxi-7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-10-il)fenil)-4'-(4-trans-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida.

Ejemplo 9



- 30 Se siguieron los procedimientos del Ejemplo 5, excepto que en la Etapa 1, se usó cloruro de 3,5-difluorobenzoilo en lugar de cloruro de 4-trifluorometilbenzoilo para producir en la Etapa 5, el producto deseado que se recristalizó usando acetato de etilo como solvente. La RMN indicó que el producto tenía una estructura consistente con 8,10-dibromo-2,4-difluoro-7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol.

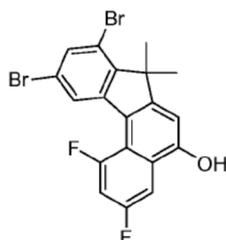
Ejemplo 9A



35

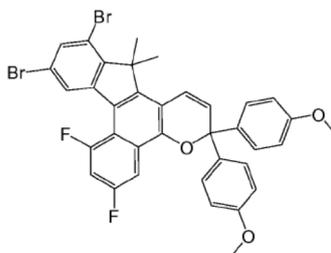
Se siguieron los procedimientos del Ejemplo 1A excepto que se usó 8,10-dibromo-2,4-difluoro-7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol del Ejemplo 9 en lugar de 10-bromo-7-butilo-7-metil-3-(trifluorometil)-7H-benzo[c]fluoren-5-ol y se usó 1-(4-fluorofenil)-1-(4-(N-piperidinil)fenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1-(4-fluorofenil)-1-(4-(N-morfolino)fenil)prop-2-in-1-ol. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(N-piperidinil)fenil)-10,12-dibromo-5,7-difluoro-13,13-dimetil-butilo-3,13-dihidro-indeno [2', 3': 3,4]nafto[1,2-b]pirano.

Ejemplo 10



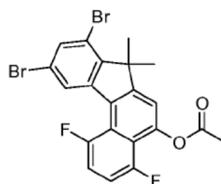
Se siguieron los procedimientos del Ejemplo 5 excepto que en la Etapa 1, se usó cloruro de 2,4-difluorobenzilo en lugar de cloruro de 4-trifluorometilbenzoilo. El análisis de RMN indicó que el producto tenía una estructura consistente con 8,10-dibromo-1,3-difluoro-7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol.

Ejemplo 10A



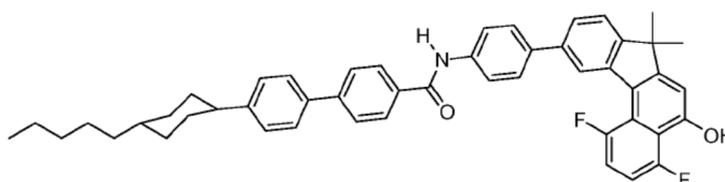
Se siguieron los procedimientos del Ejemplo 1A excepto que se usó 8,10-dibromo-1,3-difluoro-7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol en lugar de 10-bromo-7-butilo-7-metil-3-(trifluorometil)-7H-benzo[c]fluoren-5-ol y se usó 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1-(4-fluorofenil)-1-(4-(N-morfolino)fenil)prop-2-in-1-ol. La RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-bis(4-metoxifenil)-10,12-dibromo-6,8-difluoro-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

Ejemplo 11



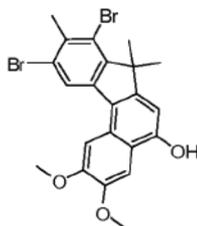
Se siguieron los procedimientos de la Etapa 1 a la Etapa 4 del Ejemplo 5 excepto que en la Etapa 1 se usó cloruro de 2,5-difluorobenzilo en lugar de cloruro de 4-trifluorometilbenzoilo. El análisis de RMN indicó que el producto tenía una estructura consistente con acetato de 8,10-dibromo-1,4-difluoro-7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ilo.

Ejemplo 12



Se siguieron los procedimientos del Ejemplo 6 excepto que se usó acetato de 8,10-dibromo-1,4-difluoro-7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ilo en lugar de 8,10-Dibromo-7,7-dimetil-3-(trifluorometil)-7H-benzo[c]fluoren-5-ilo. El análisis por RMN del sólido indicó una estructura consistente con 7,7-dimetil-1,4-difluoro-10-[4-(4-(4-(4-trans-pentiliciclohexil)fenil) benzamido)fenil]-7H-benzo[C]fluoren-5-ol.

5 Ejemplo 13



Etapa 1

10 Se colocaron magnesio (3,9 g) y THF (50 ml) en un matraz seco equipado con un embudo de goteo, que contenía una solución de THF (800 ml) de 2,4,6-tribromotolueno (53 g). Se añadió al matraz una décima parte de la solución de THF en el embudo de goteo y el matraz de reacción comenzó a hervir. El matraz de reacción se colocó en un baño de hielo se aplicó y la mezcla de reacción se mantuvo a 0 °C y el resto de la solución en el embudo de goteo se añadió gota a gota durante una media hora. Después de agitar durante 1,5 h, se añadió bis [2-(N, N-dimetilamino) etil]éter (28,4 g). Después de agitar durante una hora, se añadió cloruro de 3,4-dimetoxibenzoílo (35,5 g) en una porción. La mezcla resultante se agitó durante la noche, se añadió agua (500 ml) a la mezcla y se usó HCl 12N para ajustar el pH a ~ 2. Se añadió DCM a la mezcla (500 ml) y la capa orgánica resultante se recogió, se lavó con agua una vez, se lavó con bicarbonato de sodio una vez, se secó sobre sulfato de magnesio y se concentró. Se obtuvo un aceite amarillo (65 g). El aceite se usó directamente en la siguiente etapa.

Etapa 2

20 Se añadieron el producto de la Etapa 1 (65 g), succinato de dimetilo (30 g) y tolueno (500 ml) a un matraz de reacción equipado con un agitador mecánico, un embudo de goteo y una manta de nitrógeno. La mezcla se agitó a temperatura ambiente hasta que los sólidos se disolvieron. Se añadió una solución en tolueno de t-pentóxido de potasio (25% en peso, 87,4 g) a través de un embudo de goteo y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas. La mezcla de reacción resultante se vertió en 1 litro de agua y se recogió la capa acuosa que contenía el producto. La capa de tolueno se extrajo con 200 ml de agua. Los extractos acuosos combinados se lavaron con tolueno. Se añadió HCl (12 N) a los extractos de agua hasta que el pH se ajustó a 5. Se precipitó un aceite amarillo. La mezcla resultante se extrajo con acetato de etilo, se secó sobre sulfato de magnesio, se concentró y se secó al vacío. Se obtuvo un aceite vítreo amarillo (35 g) como producto. Se utilizó directamente en el siguiente paso.

Etapa 3

30 Una mezcla de los productos de ácido de Stobbe de la Etapa 2 (35 g), triflato de bismuto (2,1 g), diclorometano (200 ml) y anhídrido acético (27 g) se mezcló y se agitó a temperatura ambiente en un matraz de reacción durante una hora. La mezcla resultante se concentró por evaporación a vacío y se añadieron metanol (500 ml) y HCl (12 N, 2 ml). La mezcla resultante se sometió a reflujo durante 4 horas y se concentró para proporcionar un aceite. El aceite se hizo pasar a través de una separación de una columna de tapón de sílica gel seguido por recristalización a partir de acetato de etilo/hexano 2/8 (v/v). Se obtuvieron cristales blancos (5 g) como producto. La RMN indicó que el producto tenía una estructura consistente con 1-(3,5-dibromo-4-metilfenil)-4-hidroxi-6,7-dimetoxi-2-naftoato de metilo.

Etapa 4

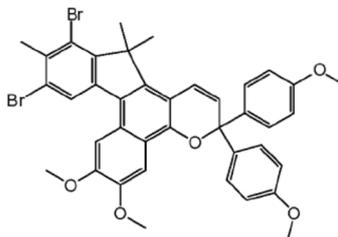
40 El producto de la Etapa 3 (1,5 g) se disolvió en 30 ml de THF anhidro en un matraz secado en horno equipado con un embudo de goteo y una barra de agitación magnética. La mezcla se agitó a temperatura ambiente, y se añadió gota a gota 7 ml de solución en THF 3M de bromuro de metilmagnesio. Después de la adición, la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante la noche. La mezcla de reacción se vertió a continuación en 100 ml de agua. El valor de pH de la mezcla se ajustó a ~ 5 usando HCl (12 N). Se añadió acetato de etilo (100 ml). La capa orgánica resultante se separó, se secó sobre sulfato de magnesio, se concentró y se secó al vacío. El sólido blanco recuperado (1,5 g) se usó directamente en la siguiente etapa.

Etapa 5

Se añadieron el producto de la Etapa 4 (1,5 g), tolueno (100 ml) y triflato de bismuto (0,04 g) a un matraz de reacción equipado con una barra de agitación magnética. La mezcla resultante se sometió a reflujo durante 4 horas. La mezcla de reacción se hizo pasar a través de una columna de tapón de sílica gel. Después de la concentración,

se obtuvo un sólido blanco (0,8 g). La RMN indicó que el sólido blanco tenía una estructura consistente con 8,10-dibromo-2,3-dimetoxi-7,7,9-trimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol.

Ejemplo 13A

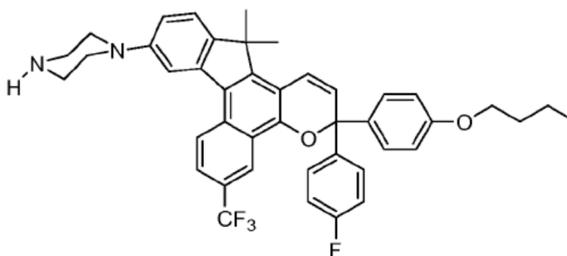


5

A un matraz de reacción que contenía una solución de tolueno (20 ml) del producto del Ejemplo 13 (0,8 g), se agregaron 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol (0,8 g) y unos pocos cristales de ácido p-toluensulfónico. Después de agitar durante una hora a temperatura ambiente, se evaporó todo el solvente. El producto recuperado se purificó mediante CombiFlash®Rf seguido de recristalización a partir de éter-éter. Se obtuvieron cristales blancos (0,95 g) como producto. La RMN indicó que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-bis(4-metoxifenil)-10,12-dibromo-6,7-dimetoxi-11,13,13-trimetil-3,13-dihidroindeno [2',3':3,4]nafto[1,2-b] pirano.

10

Ejemplo 14A



15 Etapa 1

A una mezcla de dioxano desgasificado (100 ml) y tolueno (100 ml) en un matraz de reacción se añadieron 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilo (1,20 g) y acetato de paladio (II) (0,30 g). Se añadió el producto de la Etapa 4 del Ejemplo 5, acetato de 8,10-dibromo-7,7-dimetil-3-(trifluorometil)-7H-benzo[c]fluoren-5-ilo (5,10 g) seguido de 1-formilpiperazina (2,80 g) bajo una corriente de nitrógeno. Se añadió tert-butóxido de sodio (2,80 g) y la solución se calentó hasta reflujo durante 22 h. La mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente y se diluyó con tetrahidrofurano. La solución se filtró a través de un lecho de coadyuvante de filtración CELITE® y el filtrado se concentró bajo vacío. El residuo se purificó por cromatografía de columna utilizando como eluyente mezclas de cloruro de metileno y acetato de etilo 1: 4 (v: v). Las fracciones que contenían el material deseado se agruparon y se concentraron. El residuo (1,25 g) se usó directamente para la siguiente etapa. El análisis por RMN del residuo indicó una estructura que era consistente con 4-(8-bromo-5-hidroxi-7,7-dimetil-3-(trifluorometil)-7Hbenzo[c]fluoren-10-il) piperazina-1-carbaldehído.

20

25

Etapa 2

El producto de la Etapa 1 (0,69 g) y 1-(4-butoxifenil)-1-(4-fluorofenil)prop-2-in-1-ol (0,60 g) se disolvieron en 1,2-dicloroetano (20 ml) en un matraz de reacción. Se añadió ácido p-toluenosulfónico (0,1 g) y la solución se calentó hasta reflujo durante 18 h. La mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente y el solvente se eliminó in vacuo. El residuo se purificó por cromatografía de columna usando mezclas de hexanos y diclorometano 1:1 como eluyente. Las fracciones que contenían el material deseado se agruparon y se concentraron. El residuo (0,75 g) se usó directamente en la siguiente etapa.

30

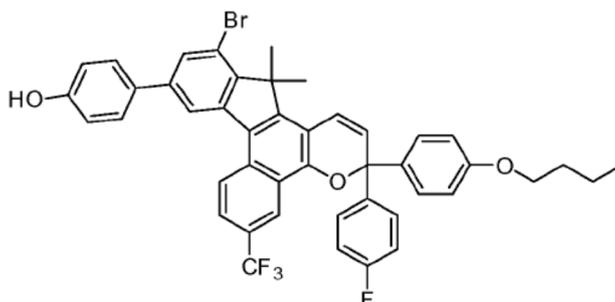
Etapa 3

El producto de la Etapa 2 (2,00 g) se disolvió en dioxano (30 ml) en un matraz de reacción. Se añadió HCl acuoso al 10% (5 ml) y la solución se calentó hasta reflujo durante 2 h. La mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente y se vertió en una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio (300 ml). La capa acuosa recuperada se extrajo con acetato de etilo (300 ml). La solución de acetato de etilo se secó con sulfato de sodio anhidro, se filtró y se concentró para proporcionar un residuo. El residuo se purificó por cromatografía de columna usando una

35

mezcla de acetato de etilo y metanol 1:1 (v:v) como eluyente. Las fracciones que contenían el material deseado se agruparon y se concentraron. El residuo se recogió como el producto. La RMN indicó que la estructura era consistente con 3-(4-fluorofenil)-3-(4-butoxifenil)-10-(piperazin-1-il)-6-trifluorometil-13,13-dimetil-3,13-dihidro-Indeno [2',3':3,4]nafto[1,2-b] pirano.

5 Ejemplo 15A



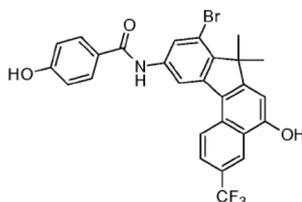
Etapa 1

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 5A, excepto que se usó 1-(4-fluorofenil)-1-(4-butoxifenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1-(4-butoxifenil)-1-(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol. El análisis por RMN del producto de color púrpura indicó una estructura que era consistente con 3-(4-butoxifenil)-3-(4-fluorofenil)-10,12-dibromo-6-trifluorometil-13,13-dimetil-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b] pirano.

Etapa 2

A una mezcla del producto de la Etapa 1 (2,00 g) y 4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenol (0,57 g) en una mezcla 1: 1 de THF (25 ml) y agua (25 ml) en un matraz de reacción se añadió fluoruro de potasio (1,5 g). La solución se desgasificó burbujeando nitrógeno durante 10 min. A la solución desgasificada se añadió cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio (II) (0,25 g). La solución se calentó hasta reflujo durante 8 h. La mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente y se diluyó con acetato de etilo. La mezcla se filtró a continuación a través de un lecho de coadyuvante de filtración CELITE® y el filtrado se sometió a partición con acetato de etilo y agua. El extracto de acetato de etilo se recogió, se secó con sulfato de sodio anhidro y se concentró para proporcionar un residuo oleoso. El residuo se purificó por cromatografía de columna usando una mezcla de hexano y acetato de etilo 9:1 (v: v) como eluyente. Las fracciones que contenían el producto deseado se agruparon y se concentraron in vacuo para proporcionar un residuo oleoso. El aceite se disolvió en una cantidad mínima de diclorometano y se añadió gota a gota a una solución vigorosamente agitada de metanol. El precipitado resultante se recogió por filtración a vacío y se secó para proporcionar un sólido (1,00 g). El análisis por RMN del sólido indicó una estructura que era consistente con 3-(fluorofenil)-3-(4-butoxifenil)-10-(4-hidroxifenil)-6-trifluormetil-12-bromo-13,13-dimetil-3, 13-dihidro-indeno [2',3':3,4]nafto[1,2-b] pirano.

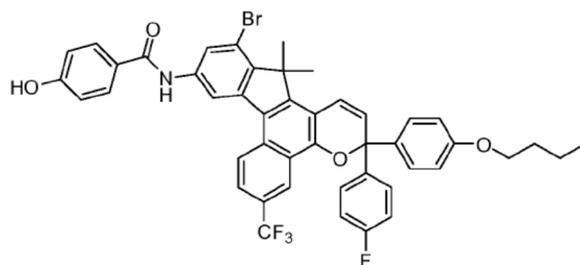
Ejemplo 16



A un matraz de fondo redondo de tres bocas (100 ml) se añadieron bis(dibencilidenacetona) paladio (0) (0,55 g), 2-di-tert-butilfosfino-3,4,5,6-tetrametil-2',4',6'-triisopropil-1,1'-bifenilo (1,14 g), fosfato de potasio triturado (8,72 g), acetato de 8,10-dibromo-7,7-dimetil-3-(trifluorometil)-7H-benzo[c]fluoren-5-ilo de la Etapa 4 del Ejemplo 5 (5,00 g) y 4-hidroxibenzamida (2,15 g). El matraz se evacuó y se llenó con nitrógeno. Se añadió tert-butanol desgasificado (30 ml) y la mezcla se calentó hasta reflujo durante 6 h. La mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente y se diluyó con EtOAc. La solución se filtró a través de un lecho de adyuvante de filtración CELITE® y se recogió el filtrado. El filtrado se concentró y el residuo se purificó por cromatografía de columna utilizando como eluyente una mezcla de acetato de etilo y hexanos 4:1 (v:v). Las fracciones que contenían el material deseado se agruparon y concentraron para proporcionar un aceite. El aceite se añadió a una cantidad mínima de acetato de etilo y se añadió hexanos, y el matraz se raspó para proporcionar cristales. Los cristales se recogieron por filtración a vacío y se secaron para proporcionar un sólido de color blanco (4,27 g). El análisis por RMN del sólido de color blanco indicó

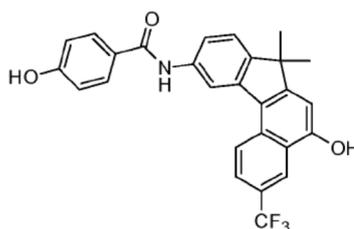
una estructura que era consistente con N-(8-bromo-5-hidroxi-7,7-dimetil-3-(trifluorometil)-7H-benzo[c]fluoren-10-il)-4-hidroxibenzamida.

Ejemplo 16A



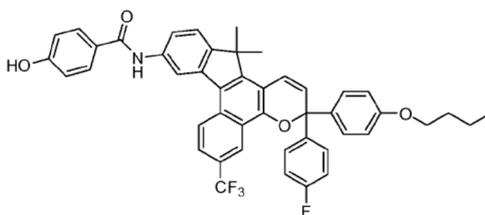
5 Se siguió el procedimiento del Ejemplo 5A, excepto que se usó 1-(4-fluorofenil)-1-(4-butoxifenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1-(4-butoxifenil)-1-(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol y se usó el producto del Ejemplo 16A en lugar de 8,10-dibromo-7,7-dimetil-3-(trifluorometil)-7H-benzo[c]fluoren-5-ol. El análisis por RMN del sólido de color crema indicó una estructura que era consistente con 3-(fluorofenil)-3-(4-butoxifenil)-10-(4-hidroxibenzamida)-6-trifluorometil-12-bromo-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno [2',3':3,4]nafto[1,2-b] pirano.

Ejemplo 17



15 Se agregaron N-(8-bromo-5-hidroxi-7,7-dimetil-3-(trifluorometil)-7H-benzo[c]fluoren-10-il)-4-hidroxibenzamida (5,00 g) del Ejemplo 16A, carbonato de potasio (5,10 g), 2-butanol (50 ml) y metanol (50 ml) a un matraz de fondo redondo y se desgasificó durante 10 min. Se añadió tetrakis(trifenil)fosfina paladio (0) (0,55 g) y se calentó hasta reflujo bajo nitrógeno durante 2 h. La mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente y se filtró a través de un lecho de coadyuvante de filtración CELITE®. El filtrado se concentró y el residuo se purificó por cromatografía de columna utilizando como eluyente una mezcla de acetato de etilo y hexanos 4:1 (v: v). Las fracciones que contenían el material deseado se agruparon y se concentraron para proporcionar una espuma (4,00 g). El análisis por RMN de la espuma indicó una estructura que era consistente con 4-hidroxi-N-(5-hidroxi-7,7-dimetil-3-(trifluorometil)-7H-benzo[c]fluoren-10-il) benzamida.

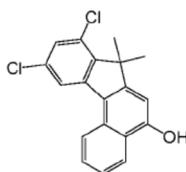
Ejemplo 17A



25 Se siguió el procedimiento del Ejemplo 5A, excepto que se usó 1-(4-fluorofenil)-1-(4-butoxifenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1-(4-butoxifenil)-1-(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol y se usó el producto del Ejemplo 17A en lugar de 8,10-dibromo-7,7-dimetil-3-(trifluorometil)-7H-benzo[c]fluoren-5-ol. El análisis por RMN del sólido de color crema indicó una estructura que era consistente con 3-(fluorofenil)-3-(4-butoxifenil)-10-(4-hidroxibenzamida)-6-trifluorometil-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno [2',3':3,4]nafto[1,2-b] pirano.

30

Ejemplo 18



Etapa 1

5 Se colocaron magnesio (5,38 g) y THF (50 ml) en un matraz seco equipado con un embudo de goteo que contenía una mezcla de 1-bromo-3,5-diclorobenceno (50 g) y THF (300 ml). Se añadieron 30 ml de la solución en el embudo de goteo al matraz. Se añadieron también unas gotas de dibromoetano al matraz y unos minutos más tarde, el solvente en el matraz de reacción comenzó a hervir. El resto de la solución en el embudo de goteo se añadió gota a gota. El agua con hielo se usó de vez en cuando para ayudar a la mezcla de reacción a permanecer alrededor de la temperatura ambiente. Después de la adición, la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante dos horas. Se añadió benzonitrilo (22,82 g) a la mezcla de reacción y la mezcla se sometió a reflujo durante 2 días. Se añadió HCl 3 N (300 ml) y la mezcla se agitó durante 4 horas y después se extrajo utilizando acetato de etilo. La capa orgánica se recogió y luego se concentró. El aceite recuperado (49 g) se usó en la siguiente etapa sin purificación adicional.

Etapa 2

15 Se añadieron el producto de la Etapa 1 (47 g), succinato de dimetilo (36 g) y tolueno (500 ml) a un matraz de reacción equipado con un agitador mecánico, un embudo de adición sólido y una manta de nitrógeno. La mezcla se agitó a temperatura ambiente hasta que los sólidos se disolvieron. Se añadió t-butóxido de potasio sólido (23,1 g) a través del embudo de adición sólido y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 4 horas. La mezcla de reacción resultante se vertió en 1 litro de agua y se recogió la capa acuosa que contenía el producto. La capa de tolueno se extrajo con 200 ml de agua. La solución acuosa combinada se lavó con tolueno. Se añadió HCl (3 N) a la solución acuosa para ajustar el pH a 5. La mezcla resultante se extrajo con acetato de etilo, se secó sobre sulfato de magnesio, se concentró y se secó al vacío. Se obtuvo el aceite como producto (65 g). Se utilizó directamente en el siguiente paso.

Etapa 3

25 Una mezcla del producto (65 g) de la Etapa 2 y anhídrido acético (200 ml) se mezclaron y se calentó hasta reflujo en un matraz de reacción equipado con un condensador. Después de una hora, el anhídrido acético se eliminó por evaporación al vacío y el aceite obtenido (67 g) se usó directamente en la siguiente etapa.

Etapa 4

30 A un matraz de reacción que contenía el producto de la Etapa 3 (67 g) se añadió metanol (500 ml) y HCl (12 N, 1 ml). La mezcla se sometió a reflujo durante dos horas. El metanol se separó por evaporación al vacío. El aceite recuperado se disolvió en cloruro de metileno, se lavó con agua saturada con bicarbonato de sodio, se secó sobre sulfato de magnesio, se concentró y se secó al vacío. Se obtuvo un aceite transparente (48 g). Para cristalizar el producto se usó acetato de etilo/hexano (1/9) (v/v). Se obtuvieron cristales blancos (12 g) como el regioisómero indeseado. El licor madre se concentró. Se obtuvo el aceite (31 g) La RMN indicó que la mayoría del producto en el aceite (80%) tenía una estructura consistente con 1-(3,5-diclorofenil)-4-hidroxi-2-naftoato de metilo.

Etapa 5

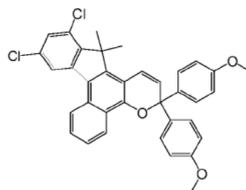
35 El producto (31 g) de la Etapa 4 se disolvió en THF anhidro (500 ml) en un matraz secado en horno equipado con un embudo de goteo y una barra de agitación magnética. La mezcla se agitó a temperatura ambiente y se añadió gota a gota una solución 1,6 M de tolueno/THF (1: 1) de bromuro de metilmagnesio (160 ml). Después de la adición, la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante aproximadamente 16 horas. La mezcla de reacción se vertió a continuación en 2 l de agua con hielo. El valor de pH de la mezcla se ajustó a ~ 2 usando HCl (12 N). Se añadió acetato de etilo (500 ml). La capa orgánica resultante se separó, se secó sobre sulfato de magnesio, se concentró y se secó al vacío. El producto recuperado (30 g de aceite) se usó directamente en la siguiente etapa.

Etapa 6

45 El producto de la Etapa 5 (30 g) y xileno (300 ml) se añadieron a un matraz de reacción equipado con una barra de agitación magnética. Se añadió ácido p-toluenosulfónico (1 g) y la mezcla resultante se sometió a reflujo durante ocho horas. El xileno se eliminó por evaporación a vacío y el producto oleoso resultante se disolvió en acetato de etilo, se lavó con agua, se secó sobre sulfato de magnesio y se concentró. El producto crudo se obtuvo en forma de aceite (20 g). Se purificó una pequeña porción del producto (1,8 g) usando un CombiFlash Rf de Teledyne ISCO. Después de la separación, se obtuvieron dos componentes. El análisis por RMN mostró que el componente principal tenía una estructura consistente con: 8,10-dicloro-7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol.

50

Ejemplo 18A



5 El producto crudo de la Etapa 6 del Ejemplo 18 (18 g) se colocó en un matraz de reacción. Se añadieron al matraz 1,1-bis(4 metoxifenil)prop-2-in-1ol (20 g), unos pocos cristales de ácido p-toluenosulfónico y cloruro de metileno (300 ml). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante una hora. El producto se purificó usando un CombiFlash® Rf de Teledyne ISCO seguido por una recristalización de éter etílico. Se obtuvo un sólido gris (10 g) como producto. El análisis de RMN indicó que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-bis(4-metoxifenil)-10,12-dicloro-13,13-trimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

10 Parte 2-Pruebas de propiedades fotocromáticas

Parte 2A-Preparación del cuadrado de prueba

15 El ensayo se realizó con los compuestos descritos en los Ejemplos 2A-5A, 10A, 13A y 18A de la siguiente manera. Se añadió una cantidad de compuesto calculada para producir una solución de $1,5 \times 10^{-3}$ molal a un matraz que contenía 50 gramos de una mezcla de monómeros de 4 partes de dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (BPA 2EO DMA), 1 parte de dimetacrilato de poli(etilenglicol) 600 y 0,033 de porcentaje en peso de 2,2'-azobis(2-metil propionitrilo) (AIBN). Cada compuesto se disolvió en la mezcla de monómeros mediante agitación y calentamiento suave, si era necesario. Después de obtener una solución transparente, la muestra se desgasificó en un horno de vacío durante 5-10 minutos a 3,3 kPa. Usando una jeringa, la muestra se vertió en un molde de lámina plana que tenía una dimensión interior de 2.2 mm \pm 0.3 mm X 15.24 cm X 15.24 cm. El molde se selló y se colocó en un horno de flujo de aire horizontal programable para pasar de 40 °C a 95 °C durante un intervalo de 5 horas, mantener la temperatura a 95 °C durante 3 horas, descender hasta 60 °C. Durante un intervalo de 2 horas y luego se mantiene a 60 °C durante 16 horas. Después del curado, se abrió el molde y la lámina de polímero se cortó en cuadrados de prueba de 5,1 cm usando una sierra de hoja de diamante.

Parte 2B- Prueba de respuesta

25 Antes de la prueba de respuesta en un banco óptico, los cuadrados de prueba de la Parte 2A se acondicionaron exponiéndolos a luz ultravioleta de 365 nm durante 10 minutos a una distancia de aproximadamente 14 cm de la fuente con el fin de preactivar los compuestos fotocromáticos en muestras. La irradiancia UVA en la superficie de la muestra se midió con un espectrorradiómetro Licor Modelo L-1800 y se encontró que era de 22,2 vatios por metro cuadrado. Las muestras se colocaron entonces bajo una lámpara halógena (500 V, 120 V) durante aproximadamente 10 minutos a una distancia de aproximadamente 36 cm de la lámpara con el fin de blanquear, o inactivar, los compuestos fotocromáticos en las muestras. La iluminancia en la muestra se midió con el espectrorradiómetro Licor y se encontró que era 21,9 Klux. Las muestras se mantuvieron entonces en un ambiente oscuro durante al menos 1 hora antes de la prueba con el fin de enfriarse y continuar desapareciendo de nuevo hasta un estado fundamental.

35 El banco óptico fue equipado con una lámpara de arco de xenón de Newport Modelo # 67005 de 300 vatios y una fuente de alimentación modelo 69911, obturador controlado por ordenador de alta velocidad Vincent Associates (modelo VS25S2ZM0R3 con controlador VMM-D4), una banda Schott 3 mm KG-2 de filtro de paso, que elimina la radiación de longitud de onda corta, filtros de densidad neutra para atenuar la luz de la lámpara de xenón, una lente de condensación de sílica fundida para colimación de haz y un soporte de muestras/células de sílica condensada con agua para mantener la temperatura de la muestra en la que se insertó la muestra de prueba que se va a probar. La temperatura en la celda de agua se controló con un sistema de circulación de agua bombeada en el que el agua pasaba a través de bobinas de cobre que se colocaban en el depósito de una unidad de enfriamiento. La celda de agua usada para contener muestras de prueba contenía láminas de sílica fundida en los revestimientos delantero y trasero con el fin de eliminar el cambio espectral de los haces de luz de activación o monitorización. El agua filtrada que pasa a través de la célula de agua se mantuvo a $22.22 \text{ }^\circ\text{C} \pm 16.67^\circ$ para la prueba de respuesta fotocromática. Se usó un Temporizador de Exposición Digital Newport Modelo 689456 para controlar la intensidad de la lámpara de arco de xenón durante la activación de la muestra.

50 Una fuente de luz de banda ancha para monitorizar las mediciones de respuesta se colocó de una manera perpendicular a una superficie del conjunto de células. Se obtuvo una señal aumentada de longitudes de onda visibles más cortas recogiendo y combinando luz filtrada separadamente de una lámpara halógena de tungsteno de 100 vatios (controlada por un suministro de polvo de tensión constante Lambda UP60-14) con un cable óptico de fibras bifurcadas de extremo dividido. La luz de un lado de la lámpara halógena de tungsteno se filtró con un filtro Schott KG1 para absorber calor y un filtro Hoya B-440 para permitir el paso de las longitudes de onda más cortas. El

otro lado de la luz se filtró con un filtro Schott KG1 o no se filtró. La luz se recogió enfocando la luz desde cada lado de la lámpara sobre un extremo separado del cable de fibra óptica bifurcado de extremo dividido, y posteriormente se combinó en una fuente de luz que emerge desde el extremo único del cable. Un tubo de luz de 10,16 cm fue unido al extremo individual del cable para asegurar la mezcla apropiada. Después de pasar a través de la muestra, la luz fue reenfocada en una esfera integradora de 5,08 cm y alimentada a un espectrofotómetro Ocean Optics S2000 mediante cables de fibra óptica. Se usaron Optics SpectraSuite y el software propietario de PPG para medir la respuesta y controlar el funcionamiento del banco óptico.

La irradiación para la prueba de respuesta de las muestras en el banco óptico se estableció en la superficie de la muestra usando un Radiómetro International Light Research, Modelo IL-1700 con un sistema detector que comprende un detector modelo SED033, Filtro B y difusor. La pantalla de salida del radiómetro fue corregida (valores de factor ajustados) con un calibrador de Calibración Óptica Licor 1800-02 con el fin de mostrar valores que representan vatios por metro cuadrado de UVA. La irradiancia en el punto de muestreo para la prueba de respuesta inicial se fijó en 3,0 Vatios por metro cuadrado de UVA y aproximadamente iluminancias de 8,6 Klux. Durante la prueba de respuesta a la muestra, si una muestra oscurecida más allá de un límite de capacidad de detección aceptable, la irradiancia se redujo a 1,0 Vatios por metro cuadrado de UVA o la muestra se rehizo a una concentración de la mitad en el copolímero.

El ajuste de la salida de la lámpara de arco de xenón filtrada se consiguió aumentando o disminuyendo la corriente a la lámpara a través del controlador y/o añadiendo o eliminando filtros de densidad neutra en el trayecto de la luz. Las muestras de prueba se expusieron a la luz de activación a 31° de la normal a su superficie mientras que eran perpendiculares a la luz de monitorización.

Las muestras se activaron en la célula de agua controlada a 22,8 °C durante 30 minutos, luego se dejaron disipar bajo condiciones de luz ambiente hasta que el cambio en la densidad óptica de la muestra activada se dispó hasta un % de su estado oscuro más alto (saturado) o durante un máximo de 30 minutos de disipación.

El cambio en la densidad óptica (ΔOD) del estado blanqueado al estado oscurecido se determinó estableciendo la transmitancia inicial, abriendo el obturador de la lámpara de xenón para proporcionar la radiación ultravioleta para cambiar la lente de prueba del estado blanqueado a un estado activado (es decir, oscurecido). Los datos se recogieron en intervalos de tiempo seleccionados, midiendo la transmitancia en el estado activado y calculando el cambio en la densidad óptica de acuerdo con la fórmula: $\Delta OD = \log (\% T_b / \% T_a)$, en la que $\% T_b$ es el porcentaje de transmitancia en el estado blanqueado, $\% T_a$ es el porcentaje de transmitancia en el estado activado y el logaritmo es a la base 10.

El $\lambda_{\max\text{-vis}}$ en el rango de luz visible es la longitud de onda en el espectro visible en el que tiene lugar la absorción máxima de la forma activada del compuesto fotocromico. El $\lambda_{\max\text{-vis}}$ se determinó probando el cuadrado de prueba fotocromico en un espectrofotómetro UV-Visible Varian Cary 4000 o equipo comparable.

El $\Delta OD/\text{Min}$, que representa la sensibilidad de la respuesta del compuesto fotocromico a la luz UV, se midió durante los primeros cinco (5) segundos de exposición a los rayos UV, luego se expresó en base por minuto. La densidad óptica de saturación (ΔOD a saturación) se tomó bajo condiciones idénticas, excepto que la exposición UV se continuó durante un total de 30 minutos. La vida media del desvanecimiento es el intervalo de tiempo en segundos para que la ΔOD de la forma activada del compuesto fotocromico en los cuadrados de prueba alcance una mitad del ΔOD medido después de treinta minutos o después de alcanzar la saturación o casi la saturación a temperatura ambiente después de la eliminación de la fuente de luz de activación, por ejemplo, cerrando el obturador. Los resultados se listan en la Tabla I.

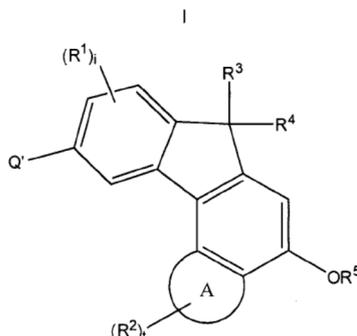
Tabla 1- Resultados de la prueba de rendimiento fotocromico

Ejemplo #	$\lambda_{\max\text{-vis}}$ (nm)	Sensibilidad ($\Delta OD/\text{Min}$)	ΔOD a saturación	T $\frac{1}{2}$ (seg)
2A	572	0,44	0,27	35
3A	564	0,46	0,34	44
4A	551	0,65	0,44	35
5A	565	0,23	0,09	14
9A	603	0,33	0,18	28
10A	562	0,28	0,10	14
13A	572	0,26	0,26	93
18A	550	0,49	0,36	39

La presente invención se ha descrito con referencia a detalles específicos de realizaciones particulares de la misma. No se pretende que tales detalles sean considerados limitaciones del alcance de la invención excepto en la medida en que estén incluidos en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de anillo condensado con indeno representado por la siguiente Fórmula I,



en la que,

5 (A) El anillo A se selecciona de arilo no sustituido, arilo sustituido, arilo de anillo condensado no sustituido, arilo de anillo condensado sustituido, heteroarilo no sustituido y heteroarilo sustituido,

(B) Q' se selecciona de halógeno, -OH, -N₃, -NR^aR^a, -N(R^a)C(O)Q", Q", -CN, -C(O)OR^a, -C≡C-R^a, -C(R^a)=C(R^a)(R^a), -OC(O)R^a, -OC(O)OR^a, -SR^a, -OS(O₂)R^b, y -C(O)NR^aR^a, en las que cada R^a se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo e hidrocarbilo y sustituido cada uno opcional e independientemente interrumpido con al menos uno de -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -S(O)-, -S(O₂)-, -N=N-, -N(R₁₁')- en la que R₁₁' se selecciona de hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, -Si(OR₁₄)_u(R₁₄)_v-, en la que u y v se seleccionan cada uno independientemente de 0 a 2, con la condición de que la suma de u y v sea 2, y cada R₁₄ se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido, y combinaciones de dos o más de los mismos, o dos grupos R^a se unen con -N y opcionalmente un heteroátomo adicional seleccionado de N y O para formar un heterocicloalquilo, y R^b se selecciona de perhalohidrocarbilo, y Q" se selecciona de halo, -OH, -NR^aR^a, -C(O)OR^a, -SR^a, y un arilo sustituido, en el que dichos sustituyentes se seleccionan de -OH, -NR^aR^a, -C(O)OR^a, -SR^a;

(C) i se selecciona de 0 a 3, t se selecciona de 0 a un número total de posiciones a las que R² se puede unir, y R¹ para cada i, y R² para cada t, se seleccionan cada uno independientemente de, hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido cada uno opcional e independientemente interrumpido con al menos uno de -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -S(O)-, -S(O₂)-, -N=N-, -N(R₁₁')- en la que R₁₁' se selecciona de hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, -Si(OR₁₄)_u(R₁₄)_v-, en la que u y v se seleccionan cada uno independientemente de 0 a 2, con la condición de que la suma de u y v sea 2, y cada R₁₄ se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido, y combinaciones de dos o más de los mismos; ciano; y -N(R₁₁')R₁₂'-, en la que R₁₁' y R₁₂' se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, o R₁₁' y R₁₂' juntos forman una estructura de anillo que incluye opcionalmente al menos un heteroátomo,

(D) R³ y R⁴ se seleccionan cada uno independientemente de, hidrógeno; hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido cada uno opcional e independientemente interrumpido con al menos uno de -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -S(O)-, -S(O₂)-, -N=N-, -N(R₁₁')- en la que R₁₁' se selecciona de hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, -Si(OR₁₄)_u(R₁₄)_v-, en la que u y v se seleccionan cada uno independientemente de 0 a 2, con la condición de que la suma de u y v sea 2, y cada R₁₄ se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido, y combinaciones de dos o más de los mismos; o R³ y R⁴ juntos forman una estructura de anillo que incluye opcionalmente al menos un heteroátomo, y (E) R⁵ se selecciona de hidrógeno, -C(O)-R₁₃ o -S(O₂)R₁₃ en las que R¹³ es hidrocarbilo o halohidrocarbilo.

2. El compuesto de anillo condensado con indeno de la reivindicación 1, en el que,

35 (A) El anillo A se selecciona de arilo no sustituido y arilo sustituido;

(B) Q' se selecciona de bromo, flúor, cloro, -N₃, -NR^aR^a, -N(R^a)C(O)Q", Q", -C(O)OR^a, -C≡C-R^a, -C(R^a)=C(R^a)(R^a), -OC(O)R^a, -OC(O)OR^a, -SR^a, -OS(O₂)R^b, y -C(O)NR^aR^a, en las que cada R^a se selecciona independientemente de hidrógeno, un grupo alquilo no sustituido o sustituido que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, un grupo arilo no sustituido o sustituido, un grupo alqueno o alquino no sustituido o sustituido que tiene de 2 a 18 átomos de carbono, en el que dichos sustituyentes se eligen de halo e hidroxilo, o dos grupos R^a se unen con -N y un heteroátomo adicional seleccionado de N y O para formar un heterocicloalquilo y R^b se selecciona de un grupo alquilo perfluorado que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, y Q" se selecciona de -OH, -NR^aR^a, -C(O)OR^a, -SR^a, y un arilo sustituido en el que dichos sustituyentes se seleccionan de -OH, -NR^aR^a, -C(O)OR^a, -SR^a;

(C) R¹ para cada i, y R² para cada t, se seleccionan cada uno independientemente de,

(a) $-C(O)X_{24}$, en la que X_{24} se selecciona de un agente de alargamiento L, hidroxilo, C_1-C_{18} alquilo, C_1-C_{18} alcoxi, fenilo que está no sustituido o mono-sustituido con C_1-C_{18} alquilo o C_1-C_{18} alcoxi, amino que está no sustituido, mono- o disustituido con al menos uno de C_1-C_{18} alquilo, fenilo, bencilo, y naftilo,

(b) $-OX_7$ y $-N(X_7)_2$; en las que X_7 se selecciona de:

5 (i) hidrógeno, un agente de alargamiento L, C_1-C_{18} alquilo, C_1-C_{18} acilo, fenil(C_1-C_{18})alquilo, fenil(C_1-C_{18})alquilo sustituido con mono(C_1-C_{18})alquilo, fenil(C_1-C_{18})alquilo sustituido con mono(C_1-C_{18})alcoxi; C_1-C_{18} alcoxi(C_1-C_{18})alquilo; C_3-C_{10} cicloalquilo; C_3-C_{10} cicloalquilo sustituido con mono(C_1-C_{18})alquilo, C_1-C_{18} haloalquilo, alilo, benzoilo, benzoilo mono-sustituido, naftoilo o naftoilo mono-sustituido, en el que cada uno de dichos sustituyentes benzoilo y naftoilo se eligen independientemente de C_1-C_{18} alquilo, y C_1-C_{18} alcoxi,

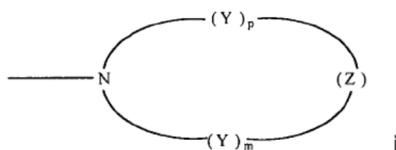
10 (ii) $-CH(X_8)X_9$, en la que X_8 se selecciona de hidrógeno, un agente de alargamiento L, o C_1-C_{18} alquilo, y X_9 se selecciona de un agente de alargamiento L, $-CN$, $-CF_3$, o $-COOX_{10}$, en la que X_{10} se selecciona de hidrógeno, un agente de alargamiento L, o C_1-C_{18} alquilo,

15 (iii) $-C(O)X_6$, en la que X_6 se selecciona de al menos uno de, hidrógeno, un agente de alargamiento L, C_1-C_{18} alcoxi, fenoxi que está no sustituido, mono- o disustituido con C_1-C_{18} alquilo o C_1-C_{18} alcoxi, un grupo arilo que está no sustituido, mono- o disustituido con C_1-C_{18} alquilo o C_1-C_{18} alcoxi, un grupo amino que está no sustituido, mono- o disustituido con C_1-C_{18} alquilo, y un grupo fenilamino que está no sustituido, mono- o disustituido con C_1-C_{18} alquilo o C_1-C_{18} alcoxi, o

20 (iv) tri(C_1-C_{18})alquilsililo, tri(C_1-C_{18})alquilsililoxi, tri(C_1-C_{18})alcoxisililo, tri(C_1-C_{18})alcoxisililoxi, di(C_1-C_{18})alquil(C_1-C_{18} alcoxi)sililo, di(C_1-C_{18})alquil(C_1-C_{18} alcoxi)sililoxi, di(C_1-C_{18})alcoxi(C_1-C_{18} alquil)sililo o di(C_1-C_{18})alcoxi(C_1-C_{18} alquil)sililoxi;

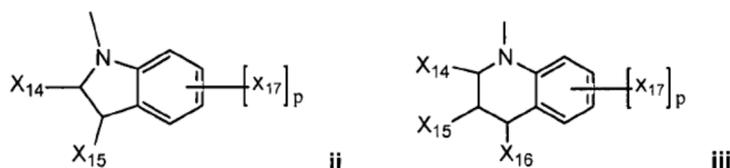
(c) $-SX_{11}$, en la que X_{11} se selecciona de hidrógeno, un agente de alargamiento L, C_1-C_{18} alquilo, C_1-C_{18} haloalquilo, un grupo arilo que está no sustituido o mono o di-sustituido con C_1-C_{18} alquilo, C_1-C_{18} alcoxi, o halógeno;

(d) un anillo que contiene nitrógeno representado por la Fórmula i:



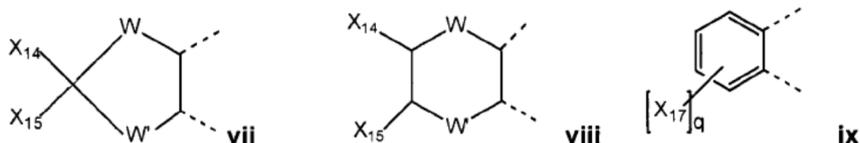
25 en la que cada -Y- se escoge independientemente para cada aparición de $-CH_2-$, $-CH(R_{13}')$, $-C(R_{13}')_2$, $-CH(aril)-$, $-C(aril)_2-$, y $-C(R_{13}')(aril)-$, y Z es $-Y-$, $-O-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-SO_2-$, $-NH-$, $-N(R_{13}')-$, o $-N(aril)-$, en las que cada R_{13}' es independientemente un grupo de alargamiento L, o C_1-C_{20} alquilo, cada arilo es independientemente fenilo o naftilo, m es un número entero 1, 2 o 3, y p es un número entero 0, 1, 2, o 3, con la condición de que cuando p es 0, Z es $-Y-$;

30 (e) un grupo representado por la Fórmula ii o iii,



35 en las que X_{14} , X_{15} , y X_{16} se escoge independientemente para cada aparición de hidrógeno, un agente de alargamiento L, C_1-C_{18} alquilo, fenilo o naftilo, o X_{14} y X_{15} juntos forman un anillo de 5 a 8 átomos de carbono, p es un número entero escogido de 0, 1, o 2, y X_{17} se escoge independientemente para cada aparición de un agente de alargamiento L, C_1-C_{18} alquilo, C_1-C_{18} alcoxi, o halógeno;

(f) grupos R^1 inmediatamente adyacentes, y grupos R^2 inmediatamente adyacentes, en cada caso independientemente forman un grupo representado por la Fórmula vii, viii, o ix,



(iv) d', e' y f son cada uno escogidos independientemente de 0, 1, 2, 3, y 4, con la condición de que la suma de d' + e' + f sea al menos 1; y

(h) un grupo B seleccionado de,

5 (i) hidrógeno, C₁-C₁₈ alquilo, C₂-C₁₈ alquilideno, C₂-C₁₈ alquilidino, vinilo, C₃-C₁₀ cicloalquilo, C₁-C₁₈ haloalquilo, alilo, halógeno, y bencilo que está no sustituido o mono-sustituido con al menos uno de C₁-C₁₈ alquilo y C₁-C₁₈ alcoxi;

10 (ii) fenilo que está monosustituido en la posición para con al menos un sustituyente escogido de: C₁-C₁₈ alcoxi, C₁-C₂₀ alquileo de cadena recta o ramificada, C₁-C₄ polioxialquileo de cadena recta o ramificada, C₃-C₂₀ alquileo cíclico, fenileno, naftileno, fenileno sustituido con C₁-C₁₈ alquilo, mono- o poliuretano(C₁-C₂₀)alquileo, mono- o poliéster(C₁-C₂₀)alquileo, mono- o poli-carbonato(C₁-C₂₀)alquileo, polisilanileno, polisiloxanileno y mezclas de los mismos, en el que al menos un sustituyente está conectado a un grupo arilo de un material fotocromico,

15 (iii) -CH(CN)₂ y -CH(COOX₁)₂, en la que X₁ se selecciona de al menos uno de hidrógeno, un agente de alargamiento L, C₁-C₁₈ alquilo que está no sustituido o mono-sustituido con fenilo, fenil(C₁-C₁₈)alquilo que está mono-sustituido con C₁-C₁₈ alquilo, C₁-C₁₈ haloalquilo o C₁-C₁₈ alcoxi, y un grupo arilo que está no sustituido, mono- o disustituido, en el que cada sustituyente arilo es independientemente escogido de C₁-C₁₈ alquilo y C₁-C₁₈ alcoxi, y el agente de alargamiento L,

(iv) -CH(X₂)(X₃), en la que,

(1) X₂ se selecciona de al menos uno de hidrógeno, un agente de alargamiento L, C₁-C₁₈ alquilo, y un grupo arilo que está no sustituido, mono- o disustituido, en el que cada sustituyente arilo es independientemente escogido de C₁-C₁₈ alquilo y C₁-C₁₈ alcoxi; y

20 (2) X₃ se selecciona de al menos uno de -COOX₁, -COX₁, -COX₄, y -CH₂OX₅, en la que, X₄ se selecciona de al menos uno de morfolino, piperidino, amino que está no sustituido, mono- o disustituido con C₁-C₁₈ alquilo, y un grupo no sustituido mono- o disustituido escogido de fenilamino y difenilamino, en el que cada sustituyente es independientemente escogido de C₁-C₁₈ alquilo o C₁-C₁₈ alcoxi; y X₅ se selecciona de hidrógeno, un agente de alargamiento L, -C(O)X₂, C₁-C₁₈ alquilo que está no sustituido o mono-sustituido con (C₁-C₁₈)alcoxi o fenilo, fenil(C₁-C₁₈)alquilo que está monosustituido con (C₁-C₁₈)alcoxi, y un grupo arilo que está no sustituido, mono- o disustituido, en el que cada sustituyente arilo es independientemente escogido de C₁-C₁₈ alquilo y C₁-C₁₈ alcoxi;

30 (v) un grupo arilo no sustituido, mono-, di- o tri-sustituido; 9-julolidinilo; o un grupo heteroaromático no sustituido, mono- o disustituido escogido de piridilo, furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, carbazoilo, benzopiridilo, indolinilo, o fluorenilo; en el que cada sustituyente del grupo arilo y heteroaromático se escoge independientemente para cada aparición de:

(1) agente de alargamiento L;

(2) -COOX₁ o -C(O)X₆;

(3) arilo, halógeno, haloarilo, C₃-C₁₀ cicloalquilarilo, y un grupo arilo que está mono- o disustituido con C₁-C₁₈ alquilo o C₁-C₁₈ alcoxi;

35 (4) C₁-C₁₈ alquilo, C₃-C₁₀ cicloalquilo, C₃-C₁₀ cicloalquilo(C₁-C₁₈)alquilo, aril(C₁-C₁₈)alquilo, ariloxi(C₁-C₁₈)alquilo, mono- o di-(C₁-C₁₈)alquilaril(C₁-C₁₈)alquilo, mono- o di-(C₁-C₁₈)alcoxiaril(C₁-C₁₈)alquilo, C₁-C₁₈ haloalquilo, y mono(C₁-C₁₈)alcoxi(C₁-C₁₈)alquilo;

(5) C₁-C₁₈ alcoxi, C₃-C₁₀ cicloalcoxi, cicloalquilo(C₁-C₁₈)alcoxi, aril(C₁-C₁₈)alcoxi, ariloxi(C₁-C₁₈)alcoxi, mono- o di-(C₁-C₁₈)alquilaril(C₁-C₁₈)alcoxi, y mono- o di-(C₁-C₁₈)alcoxiaril(C₁-C₁₈)alcoxi;

40 (6) aminocarbonilo, aminocarbonil(C₁-C₁₈)alquileo, amino, mono- o di-alquilamino, diarilamino, piperazino, N-(C₁-C₁₈)alquilpiperazino, N-arilpiperazino, aziridino, indolino, piperidino, morfolino, tiomorfolino, tetrahydroquinolino, tetrahydroisoquinolino, pirrolidilo, hidroxilo, acriloxi, metacriloxi, y halógeno;

(7) -OX₇ o -N(X₇)₂;

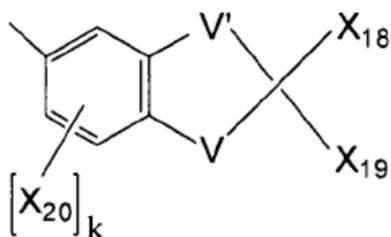
(8) -SX₁₁;

45 (9) un anillo que contiene nitrógeno representado por la Fórmula i;

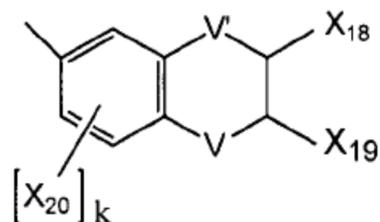
(10) un grupo representado por la Fórmula ii o iii;

(11) un grupo no sustituido o mono-sustituido escogido de pirazolilo, imidazolilo, pirazolinilo, imidazolinilo, pirrolidinilo, fenotiazinilo, fenoxazinilo, fenazinilo, o acridinilo, en el que cada sustituyente es independientemente escogido de un agente de alargamiento L, C₁-C₁₈ alquilo, C₁-C₁₈ alcoxi, fenilo, hidroxilo, amino o halógeno;

50 (12) un grupo representado por la Fórmula iv o v:



iv



v

en las que,

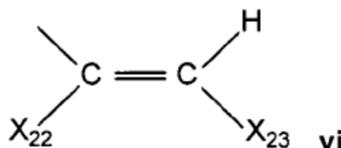
(I) V' es independientemente escogido en cada fórmula de -O-, -CH-, C₁-C₆ alquileo, y C₃-C₁₀ cicloalquileo,

5 (II) V es independientemente escogido en cada fórmula de -O- o -N(X₂₁)-, en la que X₂₁ es hidrógeno, un agente de alargamiento L, C₁-C₁₈ alquilo, y C₂-C₁₈ acilo, con la condición de que si -N(X₂₁)-, V' es -CH₂-,

(III) X₁₈ y X₁₉ son cada uno escogidos independientemente de hidrógeno, un agente de alargamiento L, y C₁-C₁₈ alquilo, y

(IV) k se escoge de 0, 1, y 2, y cada X₂₀ se escoge independientemente para cada aparición de un agente de alargamiento L, C₁-C₁₈ alquilo, C₁-C₁₈ alcoxi, hidroxi y halógeno, y

10 (13) un grupo representado por la Fórmula vi:



en la que

(I) X₂₂ se selecciona de hidrógeno, un agente de alargamiento L, y C₁-C₁₈ alquilo, y

15 (II) X₂₃ se selecciona de un agente de alargamiento L y un grupo no sustituido, mono-, o di-sustituido escogido de naftilo, fenilo, furanilo y tienilo, en el que cada sustituyente se escoge independientemente para cada aparición de C₁-C₁₈ alquilo, C₁-C₁₈ alcoxi, y halógeno;

(D) R³ y R⁴ se seleccionan cada uno independientemente de,

20 (i) hidrógeno, C₁-C₂₀ alquilo, C₁-C₂₀ haloalquilo, C₃-C₁₀ cicloalquilo, alilo, bencilo, o bencilo mono-sustituido, siendo escogidos dichos sustituyentes bencilo de halógeno, C₁-C₂₀ alquilo o C₁-C₂₀ alcoxi;

(ii) un grupo no sustituido, mono- di- o tri-sustituido escogido de fenilo, naftilo, fenantrilo, pirenilo, quinolilo, isoquinolilo, benzofuranilo, tienilo, benzotienilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, carbazolilo, o indolilo, siendo dichos sustituyentes de grupo en cada caso escogidos independientemente de halógeno, C₁-C₂₀ alquilo o C₁-C₂₀ alcoxi;

25 (iii) fenilo mono-sustituido, estando dicho sustituyente situado en la posición para -(CH₂)_t- o -O-(CH₂)_t-, en las que t es el número entero 1, 2, 3, 4, 5 o 6, estando dicho sustituyente conectado a un grupo arilo que es un miembro de un material fotocromico;

30 (iv) el grupo -CH(R¹⁰)G, en la que R¹⁰ es hidrógeno, C₁-C₂₀ alquilo o los grupos arilo no sustituidos, mono- o disustituidos fenilo o naftilo, y G es -CH₂OR¹¹, en la que R¹¹ es hidrógeno, -C(O)R¹⁰, C₁-C₂₀ alquilo, C₁-C₂₀ alcoxi(C₁-C₂₀)alquilo, fenil(C₁-C₂₀)alquilo, fenil(C₁-C₂₀)alquilo sustituido con mono(C₁-C₂₀)alcoxi, o los grupos arilo no sustituidos, mono- o disustituidos fenilo o naftilo, siendo cada uno de dichos sustituyentes del grupo fenilo y naftilo alquilo C₁-C₂₀ alquilo o C₁-C₂₀ alcoxi; o

35 (v) R³ y R⁴ juntos forman un sustituyente espiro seleccionado de un anillo espiro-carbocíclico sustituido o no sustituido que contiene de 3 a 6 átomos de carbono, un anillo espiro-heterocíclico sustituido o no sustituido que contiene 1 o 2 átomos de oxígeno y 3 a 6 átomos de carbono incluyendo el átomo de espirocarbono, estando dicho anillo espiro-carbocíclico y anillo espiro-heterocíclico fusionados con 0, 1 o 2 anillos de benceno, siendo dichos sustituyentes hidrógeno o C₁-C₂₀ alquilo; y

(E) R⁵ se selecciona de hidrógeno y -C(O)-R¹³.

3. El compuesto de anillo condensado con indeno de la reivindicación 1, en el que,

(A) El anillo A se selecciona de arilo no sustituido y arilo sustituido;

(B) Q' se selecciona de bromo, cloro, -NR^aR^a, -C(O)OR^a, y Q", en las que cada R^a se selecciona independientemente de hidrógeno y un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, o dos grupos R^a se unen con -N y un átomo de N adicional para formar un heterocicloalquilo y R^b se selecciona de un grupo alquilo perfluorado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono;

(C) R¹ para cada i, y R² para cada t, se seleccionan cada uno independientemente de,

(a) -C(O)X₂₄, en la que X₂₄ se selecciona de agente de alargamiento L, hidroxilo, C₁-C₁₂ alquilo, C₁-C₁₂ alcoxi, fenilo que está no sustituido o mono-sustituido con C₁-C₆ alquilo o C₁-C₆ alcoxi, amino que está no sustituido, mono- o disustituido con al menos uno de C₁-C₆ alquilo, fenilo, bencilo, y naftilo;

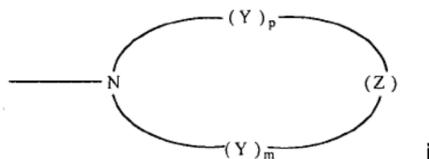
10 (b) -OX₇ y -N(X₇)₂; en las que X₇ se selecciona de,

(i) hidrógeno, un agente de alargamiento L, C₁-C₁₂ alquilo, C₁-C₁₂ acilo, fenil(C₁-C₁₂)alquilo, fenil(C₁-C₁₂)alquilo sustituido con mono(C₁-C₁₂)alquilo, fenil(C₁-C₁₂)alquilo sustituido con mono(C₁-C₁₂ alcoxi; C₁-C₁₂ alcoxi(C₁-C₁₂)alquilo; C₃-C₇ cicloalquilo; C₃-C₇ cicloalquilo sustituido con mono(C₁-C₁₂)alquilo, C₁-C₁₂ haloalquilo, alilo, benzoilo, benzoilo mono-sustituido, naftoilo o naftoilo mono-sustituido, en el que cada uno de dichos sustituyentes benzoilo y naftoilo se eligen independientemente de C₁-C₆ alquilo, y C₁-C₆ alcoxi;

15 (ii) -CH(X₈)X₉, en la que X₈ se selecciona de hidrógeno, un agente de alargamiento L, o C₁-C₁₂ alquilo; y X₉ se selecciona de un agente de alargamiento L, -CN, -CF₃, o -COOX₁₀, en la que X₁₀ se selecciona de hidrógeno, un agente de alargamiento L, o C₁-C₁₂ alquilo;

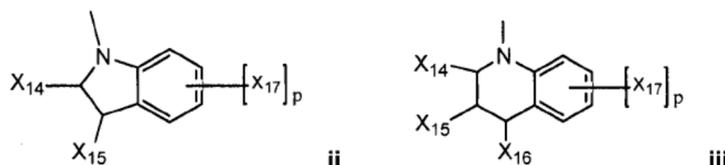
20 (iii) -C(O)X₆, en la que X₆ se selecciona de al menos uno de, hidrógeno, un agente de alargamiento L, C₁-C₁₂ alcoxi, fenoxi que está no sustituido, mono- o disustituido con C₁-C₁₂ alquilo o C₁-C₁₂ alcoxi, un grupo arilo que está no sustituido, mono- o disustituido con C₁-C₆ alquilo o C₁-C₆ alcoxi, un grupo amino que está no sustituido, mono- o disustituido con C₁-C₆ alquilo, y un grupo fenilamino que está no sustituido, mono- o disustituido con C₁-C₆ alquilo o C₁-C₆ alcoxi;

(c) un anillo que contiene nitrógeno representado por la Fórmula i;



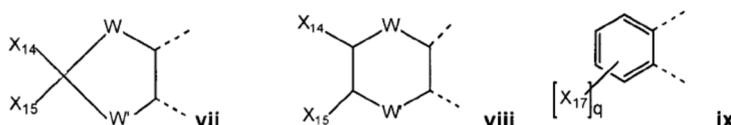
25 en la que cada -Y- se escoge independientemente para cada aparición de -CH₂-, -CH(R₁₃')-, -C(R₁₃')₂-, -CH(aril)-, -C(aril)₂-, y -C(R₁₃')(aril)-, y Z es -Y-, -O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -NH-, -N(R₁₃')-, o -N(aril)-, en las que cada R₁₃' es independientemente un grupo de alargamiento L, o C₁-C₂₀ alquilo, cada arilo es independientemente fenilo o naftilo, m es un número entero 1, 2 o 3, y p es un número entero 0, 1, 2, o 3, con la condición de que cuando p es 0, Z es -Y-;

(d) el grupo representado por la Fórmula ii o iii;



35 en las que X₁₄, X₁₅, y X₁₆ se escoge independientemente para cada aparición de hidrógeno, un agente de alargamiento L, C₁-C₁₂ alquilo, fenilo o naftilo, o X₁₄ y X₁₅ juntos forman un anillo de 5 a 7 átomos de carbono; p es un número entero escogido de 0, 1, o 2, y X₁₇ se escoge independientemente para cada aparición de un agente de alargamiento L, C₁-C₁₂ alquilo, C₁-C₁₂ alcoxi, o halógeno;

(e) grupos R¹ inmediatamente adyacentes, y grupos R² inmediatamente adyacentes, en cada caso independientemente forman un grupo representado por la Fórmula vii, viii, o ix,



en las que,

- (i) W y W' Se escoge independientemente para cada aparición de-O-, -N(X₇)-, -C(X₁₄)-, y -C(X₁₇)-,
- 5 (ii) en las que X₁₄ y X₁₅ se escoge independientemente para cada aparición de hidrógeno, un agente de alargamiento L, C₁-C₁₂ alquilo, fenilo o naftilo, o X₁₄ y X₁₅ juntos forman un anillo de 5 a 7 átomos de carbono;
- y X₁₇ se escoge independientemente para cada aparición de un agente de alargamiento L, C₁-C₁₂ alquilo, C₁-C₁₂ alcoxi, o halógeno, y
- (iii) q es un número entero escogido de 0 a 3;
- (f) agente de alargamiento L,
- 10 (g) un grupo B seleccionado de,
- (i) C₁-C₁₂ alquilo, C₃-C₇ cicloalquilo, C₁-C₁₂ haloalquilo y bencilo que está no sustituido o mono-sustituido con al menos uno de C₁-C₆ alquilo y C₁-C₆ alcoxi;
- (ii) -CH(CN)₂ y -CH(COOX₁)₂, en la que X₁ se selecciona de al menos uno de hidrógeno, agente de alargamiento L, C₁-C₁₂ alquilo que está no sustituido o mono-sustituido con fenilo, fenil(C₁-C₆)alquilo que está mono-sustituido con C₁-C₆ alquilo o C₁-C₆ alcoxi, y un grupo arilo que está no sustituido, mono- o disustituido, en el que cada sustituyente arilo es independientemente escogido de C₁-C₆ alquilo y C₁-C₆ alcoxi; y el agente de alargamiento L;
- 15 (iii) -CH(X₂)(X₃), en la que,
- (1) X₂ se selecciona de al menos uno de agente de alargamiento L, C₁-C₁₂ alquilo, y un grupo arilo que está no sustituido, mono- o disustituido, en el que cada sustituyente arilo es independientemente escogido de C₁-C₆ alquilo y C₁-C₆ alcoxi; y
- 20 (2) X₃ se selecciona de al menos uno de -COOX₁, -COX₁, -COX₄, y -CH₂OX₅, en la que: X₄ se selecciona de al menos uno de morfolino, piperidino, amino que está no sustituido, mono- o disustituido con C₁-C₆ alquilo, y un grupo no sustituido mono- o disustituido escogido de fenilamino y difenilamino, en el que cada sustituyente es independientemente escogido de C₁-C₆ alquilo o C₁-C₆ alcoxi; y X₅ se selecciona de hidrógeno, agente de
- 25 alargamiento L, -C(O)X₂, C₁-C₁₂ alquilo que está no sustituido o mono-sustituido con (C₁-C₁₂)alcoxi o fenilo, fenil(C₁-C₁₂)alquilo que está mono-sustituido con (C₁-C₁₂)alcoxi, y un grupo arilo que está no sustituido, mono- o disustituido, en el que cada sustituyente arilo es independientemente escogido de C₁-C₆ alquilo y C₁-C₆ alcoxi;
- (iv) un grupo arilo no sustituido, mono-, di- o tri-sustituido; 9-julolidinilo; o un grupo heteroaromático no sustituido, mono- o disustituido escogido de piridilo, furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, carbazoilo, benzopiridilo, indolinilo, o fluorenilo; en el que cada sustituyente del grupo arilo y heteroaromático se escoge independientemente para cada aparición de:
- 30 (1) agente de alargamiento L;
- (2) -COOX₁ o -C(O)X₆;
- (3) arilo, haloarilo, C₃-C₇ cicloalquilarilo, y un grupo arilo que está mono- o disustituido con C₁-C₁₂ alquilo o C₁-C₁₂ alcoxi;
- 35 (4) C₁-C₁₂ alquilo, C₃-C₇ cicloalquilo, C₃-C₇ cicloalquilo(C₁-C₁₂)alquilo, aril(C₁-C₁₂)alquilo, ariloxi(C₁-C₁₂)alquilo, mono- o di-(C₁-C₁₂)alquilaril(C₁-C₁₂)alquilo, mono- o di-(C₁-C₁₂)alcoxiaril(C₁-C₁₂)alquilo, haloalquilo, y mono(C₁-C₁₂)alcoxi(C₁-C₁₂)alquilo;
- (5) C₁-C₁₂ alcoxi, C₃-C₇ cicloalcoxi, cicloalquilo(C₁-C₁₂)alcoxi, aril(C₁-C₁₂)alcoxi, ariloxi(C₁-C₁₂)alcoxi, mono- o di-(C₁-C₁₂)alquilaril(C₁-C₁₂)alcoxi, y mono- o di-(C₁-C₁₂)alcoxiaril(C₁-C₁₂)alcoxi;
- 40 (6) amido, amino, mono- o di-alquilamino, diarilamino, piperazino, N-(C₁-C₁₈)alquilpiperazino, Narilpiperazino, aziridino, indolino, piperidino, morfolino, tiomorfolino, tetrahidroquinolino, tetrahidroisoquinolino, pirrolidilo, hidroxilo, acriloxi, metacriloxi, y halógeno;
- (7) -OX₇ o -N(X₇)₂;
- 45 (8) un grupo no sustituido o mono-sustituido escogido de pirazolilo, imidazolilo, pirazolilino, imidazolilino, pirrolidinilo, fenotiazinilo, fenoxazinilo, fenazinilo, o acridinilo, en el que cada sustituyente es independientemente escogido de agente de alargamiento L, C₁-C₆ alquilo, C₁-C₆ alcoxi, fenilo, hidroxilo, amino o halógeno;
- (D) R³ y R⁴ son cada uno seleccionados independientemente de hidrógeno, C₁-C₈ alquilo, C₁-C₈ haloalquilo, y C₃-C₇ cicloalquilo, o R³ y R⁴ juntos forman un sustituyente espiro seleccionado de un anillo espiro-carbocíclico sustituido o no sustituido que contiene de 3 a 6 átomos de carbono; y
- 50

(E) R⁵ se selecciona de hidrógeno y -C(O)-R₁₃.

4. El compuesto de anillo condensado con indeno de la reivindicación 1, en el que,

(A) El anillo A se selecciona de arilo no sustituido y arilo sustituido;

5 (B) para Q', cada R^a se selecciona independientemente de hidrógeno y un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y R^b se selecciona de un grupo alquilo perfluorado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono;

(C) R¹ para cada i, y R² para cada t, se seleccionan cada uno independientemente de,

(a) -C(O)X₂₄, en la que X₂₄ se selecciona de hidroxilo, C₁-C₆ alquilo, C₁-C₆ alcoxi, fenilo que está no sustituido o mono-sustituido con C₁-C₆ alquilo o C₁-C₆ alcoxi, amino que está no sustituido, mono- o disustituido con al menos uno de C₁-C₆ alquilo, fenilo, bencilo, y naftilo;

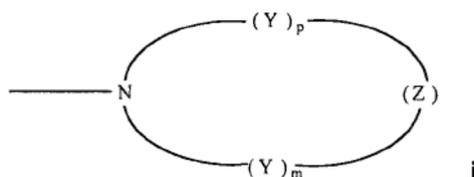
10 (b) -OX₇ y -N(X₇)₂; en las que X₇ se selecciona de,

(i) hidrógeno, C₁-C₆ alquilo, C₁-C₆ acilo, fenil(C₁-C₆)alquilo, fenil(C₁-C₆)alquilo sustituido con mono(C₁-C₆)alquilo, fenil(C₁-C₆)alquilo sustituido con mono(C₁-C₆)alcoxi; C₁-C₆ alcoxi(C₁-C₆)alquilo; C₃-C₅ cicloalquilo; C₃-C₅ cicloalquilo sustituido con mono(C₁-C₆)alquilo, C₁-C₆ haloalquilo, alilo, benzoilo, benzoilo mono-sustituido, naftoilo o naftoilo mono-sustituido, en el que cada uno de dichos sustituyentes benzoilo y naftoilo se eligen independientemente de C₁-C₃ alquilo, y C₁-C₃ alcoxi,

15 (ii) -CH(X₈)X₉, en la que X₈ se selecciona de hidrógeno o C₁-C₆ alquilo; y X₉ se selecciona de-CN, -CF₃, o -COOX₁₀, en la que X₁₀ se selecciona de hidrógeno o C₁-C₆ alquilo, y

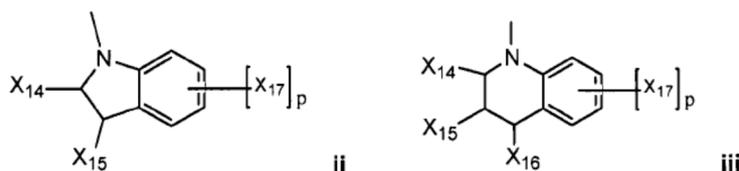
20 (iii) -C(O)X₆, en la que X₆ se selecciona de hidrógeno, C₁-C₁₂ alcoxi, fenoxi que está no sustituido, mono- o disustituido con C₁-C₆ alquilo o C₁-C₆ alcoxi, Un grupo arilo que está no sustituido, mono- o disustituido con C₁-C₃ alquilo o C₁-C₃ alcoxi, un grupo amino que está no sustituido, mono- o disustituido con C₁-C₃ alquilo, y un grupo fenilamino que está no sustituido, mono- o disustituido con C₁-C₃ alquilo o C₁-C₃ alcoxi;

(c) anillo que contiene nitrógeno representado por la Fórmula i,



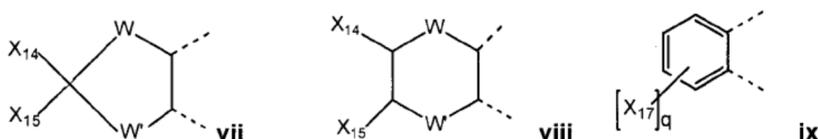
25 en la que cada -Y- se escoge independientemente para cada aparición de -CH₂-, -CH(R₁₃')-, -C(R₁₃')₂-, -CH(aril)-, -C(aril)₂-, y -C(R₁₃')(aril)-, y Z es -Y-, -O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-NH-, -N(R₁₃')-, o -N(aril)-, en las que cada R₁₃' es independientemente el grupo de alargamiento L, o C₁-C₂₀ alquilo, cada arilo es independientemente fenilo o naftilo, m es un número entero 1, 2 o 3, y p es un número entero 0, 1, 2, o 3, con la condición de que cuando p es 0, Z es -Y-;

(d) un grupo representado por la Fórmula ii o iii,



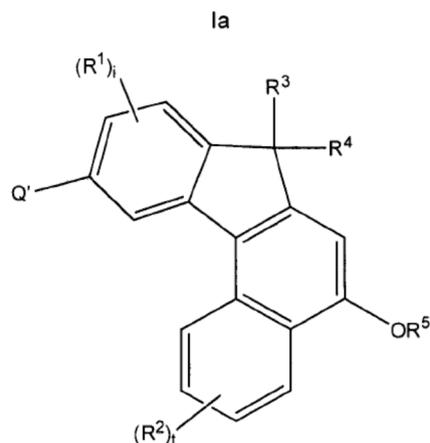
30 en las que X₁₄, X₁₅, y X₁₆ se escoge independientemente para cada aparición de hidrógeno, C₁-C₆ alquilo, o fenilo o X₁₄ y X₁₅ juntos forman un anillo de 5 a 7 átomos de carbono; p es un número entero escogido de 0, 1, o 2, y X₁₇ se escoge independientemente para cada aparición de C₁-C₆ alquilo, C₁-C₆ alcoxi, o halógeno;

35 (e) grupos R¹ inmediatamente adyacentes, y grupos R² inmediatamente adyacentes, en cada caso independientemente forman un grupo representado por la Fórmula vii, viii, o ix,



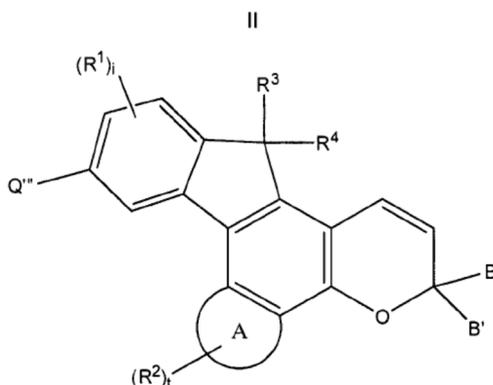
en las que,

- (i) W y W' Se escoge independientemente para cada aparición de-O-, -N(X₇)-, -C(X₁₄)-, y -C(X₁₇)-,
- (ii) en las que X₁₄ y X₁₅ se escoge independientemente para cada aparición de hidrógeno, C₁-C₆ alquilo, fenilo o naftilo, o X₁₄ y X₁₅ juntos forman un anillo de 5 a 7 átomos de carbono; y X₁₇ se escoge independientemente para cada aparición de C₁-C₆ alquilo, C₁-C₆ alcoxi, o halógeno, y
- 5 (iii) q es un número entero escogido de 0 a 3;
- (f) agente de alargamiento L,
- (g) un grupo B seleccionado de,
- (i) C₁-C₆ alquilo, C₃-C₅ cicloalquilo, C₁-C₆ haloalquilo y bencilo que está no sustituido o mono-sustituido con al menos uno de C₁-C₃ alquilo y C₁-C₃ alcoxi;
- 10 (ii) -CH(CN)₂ y -CH(COOX₁)₂, en la que X₁ se selecciona de hidrógeno, C₁-C₆ alquilo que está no sustituido o mono-sustituido con fenilo, fenil(C₁-C₃)alquilo que está mono-sustituido con C₁-C₃ alquilo o C₁-C₃ alcoxi, y un grupo arilo que está no sustituido, mono- o disustituido, en el que cada sustituyente arilo es independientemente escogido de C₁-C₃ alquilo y C₁-C₃ alcoxi; y el agente de alargamiento L;
- (iv) -CH(X₂)(X₃), en la que,
- 15 (1) X₂ se selecciona de al menos uno de agente de alargamiento L, C₁-C₆ alquilo, y un grupo arilo que está no sustituido, mono- o disustituido, en el que cada sustituyente arilo es independientemente escogido de C₁-C₃ alquilo y C₁-C₃ alcoxi; y
- (2) X₃ se selecciona de al menos uno de-COOX₁, -COX₁, -COX₄, y -CH₂OX₅, en la que: X₄ se selecciona de al menos uno de morfolino, piperidino, amino que está no sustituido, mono- o disustituido con C₁-C₃ alquilo, y un grupo no sustituido mono- o disustituido escogido de fenilamino y difenilamino, en el que cada sustituyente es independientemente escogido de C₁-C₃ alquilo o C₁-C₃ alcoxi; y X₅ se selecciona de hidrógeno, agente de alargamiento L, -C(O)X₂, C₁-C₆ alquilo que está no sustituido o mono-sustituido con (C₁-C₆)alcoxi o fenilo, fenil(C₁-C₁₂)alquilo que está mono-sustituido con (C₁-C₆)alcoxi, y un grupo arilo que está no sustituido, mono- o disustituido, en el que cada sustituyente arilo es independientemente escogido de C₁-C₃ alquilo y C₁-C₃ alcoxi;
- 20 (v) un grupo arilo no sustituido, mono-, di- o tri-sustituido; 9-julolidinilo; o un grupo heteroaromático no sustituido, mono- o disustituido escogido de piridilo, furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, carbazoilo, benzopiridilo, indolinilo, o fluorenilo; en el que cada sustituyente se escoge independientemente para cada aparición de,
- (1) agente de alargamiento L;
- 30 (2) -C(O)X₆;
- (3) arilo, haloarilo, C₃-C₇ cicloalquilarilo, y un grupo arilo que está mono- o disustituido con C₁-C₁₂ alquilo o C₁-C₁₂ alcoxi;
- (4) C₁-C₆ alquilo, C₃-C₅ cicloalquilo, C₃-C₅ cicloalquilo(C₁-C₆)alquilo, aril(C₁-C₆)alquilo, ariloxi(C₁-C₆)alquilo, mono- o di-(C₁-C₆)alquilaril(C₁-C₆)alquilo, mono- o di-(C₁-C₆)alcoxiaril(C₁-C₆)alquilo, haloalquilo, y mono(C₁-C₆)alcoxi(C₁-C₆)alquilo;
- 35 (5) C₁-C₆ alcoxi, C₃-C₅ cicloalcoxi, cicloalquilo(C₁-C₆)alcoxi, aril(C₁-C₆)alcoxi, ariloxi(C₁-C₆)alcoxi, mono- o di-(C₁-C₆)alquilaril(C₁-C₆)alcoxi, y mono- o di-(C₁-C₆)alcoxiaril(C₁-C₆)alcoxi;
- (6) aminocarbonilo, aminocarbonil(C₁-C₁₈)alquilenilo, amino, mono- o di-alquilamino, diarilamino, piperazino, N-(C₁-C₁₈)alquilpiperazino, N-arilpiperazino, aziridino, indolino, piperidino, morfolino, tiomorfolino, tetrahydroquinolino, tetrahydroisoquinolino, pirrolidilo, hidroxilo, acriloxilo, metacriloxilo, y halógeno;
- 40 (7) -OX₇ o -N(X₇)₂, y
- (8) un grupo no sustituido o mono-sustituido escogido de pirazolilo, imidazolilo, pirazolinilo, imidazolinilo, pirrolidinilo, fenotiazinilo, fenoxazinilo, fenazinilo, o acridinilo, en el que cada sustituyente es independientemente escogido de agente de alargamiento L, C₁-C₃ alquilo, C₁-C₃ alcoxi, fenilo, hidroxilo, amino o halógeno;
- 45 (D) R³ y R⁴ son cada uno seleccionados independientemente de hidrógeno, C₁-C₈ alquilo, C₁-C₈ haloalquilo, y C₃-C₇ cicloalquilo, o R³ y R⁴ juntos forman un sustituyente espiro seleccionado de un anillo espiro-carbocíclico sustituido o no sustituido que contiene de 3 a 6 átomos de carbono; y
- (E) R⁵ se selecciona de hidrógeno y -C(O)-R¹³.
- 50 5. El compuesto de anillo condensado con indeno de la reivindicación 4, en el que dicho compuesto de anillo condensado con indeno está representado por la siguiente Fórmula Ia,



en la que t se selecciona de 0 a 4, y en la que Q' preferiblemente se selecciona de -CN, -C(O)OR^a, -C≡C-R^a, -C(R^a)=C(R^a)(R^a), -OC(O)R^a, -OC(O)OR^a, -SR^a, -OS(O₂)R^b y -C(O)NR^aR^a.

5 6. Un compuesto pirano de anillo condensado con indeno representado por la siguiente Fórmula II,



en la que,

10 (A) El anillo A se selecciona de arilo no sustituido, arilo sustituido, arilo de anillo condensado no sustituido, arilo de anillo condensado sustituido, heteroarilo no sustituido y heteroarilo sustituido;

15 (B) Q'' se selecciona de halógeno, -OH, -N₃, -NR^aR^a, -N(R^a)C(O)Q'', Q'', -CN, -C(O)OR^a, -C≡C-R^a, -C(R^a)=C(R^a)(R^a), -OC(O)R^a, -OC(O)OR^a, -SR^a, -OS(O₂)R^b y -C(O)NR^aR^a, en las que cada R^a se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido cada uno opcional e independientemente interrumpido con al menos uno de -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -S(O)-, -S(O₂)-, -N=N-, -N(R₁₁')- en la que R₁₁' se selecciona de hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, -Si(OR₁₄)_u(R₁₄)_v-, en la que u y v se seleccionan cada uno independientemente de 0 a 2, con la condición de que la suma de u y v sea 2, y cada R₁₄ se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido, y combinaciones de dos o más de los mismos, o dos grupos R^a se unen con -N y opcionalmente un heteroátomo adicional seleccionado de N y O para formar un heterocicloalquilo, y R^b se selecciona de perhalohidrocarbilo, y Q'' se selecciona de halo, -OH, -NR^aR^a, -C(O)OR^a, -SR^a, y un arilo sustituido, en el que dichos sustituyentes arilo se seleccionan de -OH, -NR^aR^a, -C(O)OR^a, y -SR^a;

25 (C) i se selecciona de 0 a 3, t se selecciona de 0 a un número total de posiciones a las que R² se puede unir, y R¹ para cada i, y R² para cada t, se seleccionan cada uno independientemente de, hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido cada uno opcional e independientemente interrumpido con al menos uno de -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -S(O)-, -S(O₂)-, -N=N-, -N(R₁₁')- en la que R₁₁' se selecciona de hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, -Si(OR₁₄)_u(R₁₄)_v-, en la que u y v se seleccionan cada uno independientemente de 0 a 2, con la condición de que la suma de u y v sea 2, y cada R₁₄ se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido, y combinaciones de dos o más de los mismos; halógeno; ciano; y -N(R₁₁')R₁₂'-, en la que R₁₁' y R₁₂' se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, o R₁₁' y R₁₂' juntos forman una estructura de anillo que incluye opcionalmente al menos un heteroátomo;

30 (D) R³ y R⁴ se seleccionan cada uno independientemente de, hidrógeno; hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido cada uno opcional e independientemente interrumpido con al menos uno de -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -S(O)-, -S(O₂)-, -

N=N-, -N(R₁₁'-) en la que R₁₁' se selecciona de hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, -Si(OR₁₄)_u(R₁₄)_v-, en la que u y v se seleccionan cada uno independientemente de 0 a 2, con la condición de que la suma de u y v sea 2, y cada R₁₄ se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido, y combinaciones de dos o más de los mismos; o R³ y R⁴ juntos forman una estructura de anillo que incluye opcionalmente al menos un heteroátomo; y

(E) B y B' son cada uno seleccionados independientemente de hidrógeno, arilo no sustituido, arilo sustituido, heteroarilo no sustituido, heteroarilo sustituido, polialcoxi, y polialcoxi que tiene un grupo polimerizable, o B y B' tomados juntos forman una estructura de anillo seleccionada de fluoren-9-ilideno no sustituido, fluoren-9-ilideno sustituido, anillo de hidrocarburo espiro-monocíclico saturado, anillo de hidrocarburo espiro-bicíclico saturado, y anillo de hidrocarburo espiro-tricíclico saturado.

7. El compuesto pirano de anillo condensado con indeno de la reivindicación 6, en el que,

(A) El anillo A se selecciona de arilo no sustituido y arilo sustituido;

(B) para Q^m, cada R^a se selecciona independientemente de hidrógeno, un grupo alquilo no sustituido o sustituido que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, un grupo arilo no sustituido o sustituido, un grupo alqueno o alquino no sustituido o sustituido que tiene de 2 a 18 átomos de carbono, en el que dichos sustituyentes se eligen de halo e hidroxilo, y R^b se selecciona de un grupo alquilo perfluorado que tiene de 1 a 18 átomos de carbono;

(C) R¹ para cada i, y R² para cada t, se seleccionan cada uno independientemente de,

(a) -C(O)X₂₄, en la que X₂₄ se selecciona de un agente de alargamiento L, hidroxilo, C₁-C₁₈ alquilo, C₁-C₁₈ alcoxi, fenilo que está no sustituido o mono-sustituido con C₁-C₁₈ alquilo o C₁-C₁₈ alcoxi, amino que está no sustituido, mono- o disustituido con al menos uno de C₁-C₁₈ alquilo, fenilo, bencilo, y naftilo,

(b) -OX₇ y -N(X₇)₂; en las que X₇ se selecciona de:

(i) hidrógeno, un agente de alargamiento L, C₁-C₁₈ alquilo, C₁-C₁₈ acilo, fenil(C₁-C₁₈)alquilo, fenil(C₁-C₁₈)alquilo sustituido con mono(C₁-C₁₈)alquilo, fenil(C₁-C₁₈)alquilo sustituido con mono(C₁-C₁₈)alcoxi; C₁-C₁₈ alcoxi(C₁-C₁₈)alquilo; C₃-C₁₀ cicloalquilo; C₃-C₁₀ cicloalquilo sustituido con mono(C₁-C₁₈)alquilo, C₁-C₁₈ haloalquilo, alilo, benzoilo, benzoilo mono-sustituido, naftoilo o naftoilo mono-sustituido, en el que cada uno de dichos sustituyentes benzoilo y naftoilo se eligen independientemente de C₁-C₁₈ alquilo, y C₁-C₁₈ alcoxi,

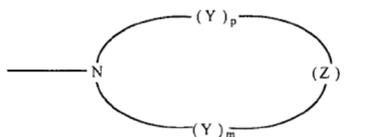
(ii) -CH(X₈)X₉, en la que X₈ se selecciona de hidrógeno, un agente de alargamiento L, o C₁-C₁₈ alquilo, y X₉ se selecciona de un agente de alargamiento L, -CN, -CF₃, o -COOX₁₀, en la que X₁₀ se selecciona de hidrógeno, un agente de alargamiento L, o C₁-C₁₈ alquilo,

(iii) -C(O)X₆, en la que X₆ se selecciona de al menos uno de, hidrógeno, un agente de alargamiento L, C₁-C₁₈ alcoxi, fenoxi que está no sustituido, mono- o disustituido con C₁-C₁₈ alquilo o C₁-C₁₈ alcoxi, un grupo arilo que está no sustituido, mono- o disustituido con C₁-C₁₈ alquilo o C₁-C₁₈ alcoxi, un grupo amino que está no sustituido, mono- o disustituido con C₁-C₁₈ alquilo, y un grupo fenilamino que está no sustituido, mono- o disustituido con C₁-C₁₈ alquilo o C₁-C₁₈ alcoxi, o

(iv) tri(C₁-C₁₈)alquilsililo, tri(C₁-C₁₈)alquilsililoxi, tri(C₁-C₁₈)alcoxisililo, tri(C₁-C₁₈)alcoxisililoxi, di(C₁-C₁₈)alquil(C₁-C₁₈alcoxi)sililo, di(C₁-C₁₈)alquil(C₁-C₁₈alcoxi)sililoxi, di(C₁-C₁₈)alcoxi(C₁-C₁₈alquil)sililo o di(C₁-C₁₈)alcoxi(C₁-C₁₈alquil)sililoxi;

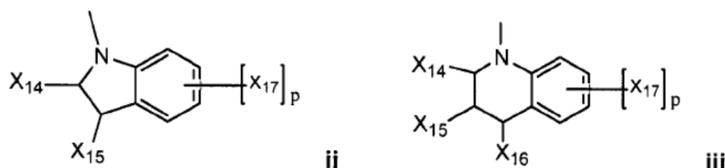
(c) -SX₁₁, en la que X₁₁ se selecciona de hidrógeno, un agente de alargamiento L, C₁-C₁₈ alquilo, C₁-C₁₈ haloalquilo, un grupo arilo que está no sustituido o mono o di-sustituido con C₁-C₁₈ alquilo, C₁-C₁₈ alcoxi, o halógeno;

(d) un anillo que contiene nitrógeno representado por la Fórmula i:



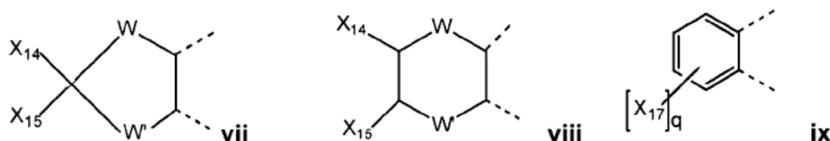
en la que cada -Y- se escoge independientemente para cada aparición de -CH₂-, -CH(R₁₃'-), -C(R₁₃'₂-), -CH(aril)-, -C(aril)₂-, y -C(R₁₃'(aril)-, y Z es -Y-, -O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -NH-, -N(R₁₃'-), o -N(aril)-, en las que cada R₁₃' es independientemente un grupo de alargamiento L, o C₁-C₂₀ alquilo, cada arilo es independientemente fenilo o naftilo, m es un número entero 1, 2 o 3, y p es un número entero 0, 1, 2, o 3, con la condición de que cuando p es 0, Z es -Y-;

(e) un grupo representado por la Fórmula ii o iii,



5 en las que X_{14} , X_{15} , y X_{16} se escoge independientemente para cada aparición de hidrógeno, un agente de alargamiento L, C_1 - C_{18} alquilo, fenilo o naftilo, o X_{14} y X_{15} juntos forman un anillo de 5 a 8 átomos de carbono, p es un número entero escogido de 0, 1, o 2, y X_{17} se escoge independientemente para cada aparición de un agente de alargamiento L, C_1 - C_{18} alquilo, C_1 - C_{18} alcoxi, o halógeno;

(f) grupos R^1 inmediatamente adyacentes, y grupos R^2 inmediatamente adyacentes, en cada caso independientemente forman un grupo representado por la Fórmula vii, viii, o ix,



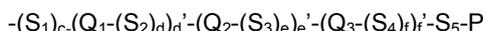
en las que,

10 (i) W y W' Se escoge independientemente para cada aparición de-O-, -N(X_7)-, -C(X_{14})-, y -C(X_{17})-,

(ii) en las que X_{14} y X_{15} se escoge independientemente para cada aparición de hidrógeno, un agente de alargamiento L, C_1 - C_{18} alquilo, fenilo o naftilo, o X_{14} y X_{15} juntos forman un anillo de 5 a 8 átomos de carbono; y X_{17} se escoge independientemente para cada aparición de un agente de alargamiento L, C_1 - C_{18} alquilo, C_1 - C_{18} alcoxi, o halógeno, y

15 (iii) q es un número entero escogido de 0, 1, 2, 3, y 4;

(g) un agente de alargamiento L representado por la siguiente fórmula,



en la que,

20 (i) cada Q_1 , Q_2 , y Q_3 se escoge independientemente para cada aparición de, un grupo divalente escogido de, un grupo aromático no sustituido o sustituido, un grupo alicíclico no sustituido o sustituido, un grupo heterocíclico no sustituido o sustituido, y mezclas de los mismos, en los que los sustituyentes son escogidos de,

25 un grupo representado por P, mesógenos de cristal líquido, halógeno, poli(C_1 - C_{18} alcoxi), C_1 - C_{18} alcoxycarbonilo, C_1 - C_{18} alquilcarbonilo, C_1 - C_{18} alcoxycarbonilo, ariloxycarbonilo, perfluoro(C_1 - C_{18})alcoxi, perfluoro(C_1 - C_{18})alcoxycarbonilo, perfluoro(C_1 - C_{18})alquilcarbonilo, perfluoro(C_1 - C_{18})alquilamino, di-(perfluoro(C_1 - C_{18})alquil)amino, perfluoro(C_1 - C_{18})alquiltio, C_1 - C_{18} alquiltio, C_1 - C_{18} acetil, C_3 - C_{10} cicloalquilo, C_3 - C_{10} cicloalcoxi, un grupo C_1 - C_{18} alquilo de cadena recta o ramificada que está mono-sustituido con ciano, halo, o C_1 - C_{18} alcoxi, o poli-sustituido con halo, y un grupo que comprende una de las siguientes fórmulas: -M(T)_(t-1) y -M(OT)_(t-1), en las que M se selecciona de aluminio, antimonio, tántalo, titanio, zirconio y silicio, T se selecciona de radicales organofuncionales, radicales de hidrocarburo organofuncionales, radicales de hidrocarburo alifáticos y radicales de hidrocarburo aromáticos, y t es la valencia de M,

30 (ii) c, d, e, y f son cada uno escogidos independientemente de un número entero que varía de 0 a 20, inclusive; y cada S_1 , S_2 , S_3 , S_4 , y S_5 se escoge independientemente para cada aparición de una unidad espaciadora escogida de:

35 (1) -(CH₂)_g-, -(CF₂)_h-, -Si(Z')₂(CH₂)_g-, -(Si(CH₃)₂O)_h-, en la que cada Z' se selecciona independientemente de hidrógeno, C_1 - C_{18} alquilo, C_3 - C_{10} cicloalquilo, y arilo; g se escoge independientemente para cada aparición de 1 a 20; h es un número entero de 1 a 16 inclusive;

(2) -N(Z)-, -C(Z)=C(Z)-, -C(Z)=N-, -C(Z')-C(Z')- o un enlace sencillo, en las que Z se escoge independientemente para cada aparición de hidrógeno, C_1 - C_{18} alquilo, C_3 - C_{10} cicloalquilo y arilo, y Z' se escoge independientemente para cada aparición de C_1 - C_{18} alquilo, C_3 - C_{10} cicloalquilo y arilo; y

40 (3) -O-, -C(O)-, -C≡C-, -N=N-, -S-, -S(O)-, -S(O)(O)-, -(O)S(O)-, -(O)S(O)O-, -O(O)S(O)O-, o un residuo de C_1 - C_{24} alquilenos de cadena recta o ramificada, estando dicho residuo de C_1 - C_{24} alquilenos no sustituido, mono-sustituido por, ciano o halo, o poli-sustituido por halo,

que cada sustituyente arilo es independientemente escogido de C₁-C₁₈ alquilo y C₁-C₁₈ alcoxi; y el agente de alargamiento L,

(iv) -CH(X₂)(X₃), en la que,

5 (1) X₂ se selecciona de al menos uno de hidrógeno, un agente de alargamiento L, C₁-C₁₈ alquilo, y un grupo arilo que está no sustituido, mono- o disustituido, en el que cada sustituyente arilo es independientemente escogido de C₁-C₁₈ alquilo y C₁-C₁₈ alcoxi; y

10 (2) X₃ se selecciona de al menos uno de -COOX₁, -COX₁, -COX₄, y -CH₂OX₅, en la que: X₄ se selecciona de al menos uno de morfolino, piperidino, amino que está no sustituido, mono- o disustituido C₁-C₁₈ alquilo, y un grupo no sustituido, mono- o di-sustituido escogido de fenilamino y difenilamino, en el que cada sustituyente es independientemente escogido de C₁-C₁₈ alquilo o C₁-C₁₈ alcoxi; y X₅ se selecciona de hidrógeno, un agente de alargamiento L, -C(O)X₂, C₁-C₁₈ alquilo que está no sustituido o monosustituido con (C₁-C₁₈)alcoxi o fenilo, fenil(C₁-C₁₈)alquilo que está mono-sustituido con (C₁-C₁₈)alcoxi, y un grupo arilo que está no sustituido, mono- o disustituido, en el que cada sustituyente arilo es independientemente escogido de C₁-C₁₈ alquilo y C₁-C₁₈ alcoxi;

15 (v) un grupo arilo no sustituido, mono-, di- o tri-sustituido; 9-julolidinilo; o un grupo heteroaromático no sustituido, mono- o disustituido escogido de piridilo, furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, carbazoilo, benzopiridilo, indolinilo, o fluorenilo; en el que cada sustituyente del grupo arilo y heteroaromático se escoge independientemente para cada aparición de:

(1) un agente de alargamiento L;

(2) -COOX₁ o -C(O)X₆;

20 (3) arilo, halógeno, haloarilo, C₃-C₁₀ cicloalquilarilo, y un grupo arilo que está mono- o di-sustituido con C₁-C₁₈ alquilo o C₁-C₁₈alcoxi;

(4) C₁-C₁₈ alquilo, C₃-C₁₀ cicloalquilo, C₃-C₁₀ cicloalquiloxi(C₁-C₁₈)alquilo, aril(C₁-C₁₈)alquilo, ariloxi(C₁-C₁₈)alquilo, mono- o di-(C₁-C₁₈)alquilaril(C₁-C₁₈)alquilo, mono- o di-(C₁-C₁₈)alcoxiaril(C₁-C₁₈)alquilo, C₁-C₁₈ haloalquilo, y mono(C₁-C₁₈)alcoxi(C₁-C₁₈)alquilo;

25 (5) C₁-C₁₈ alcoxi, C₃-C₁₀ cicloalcoxi, cicloalquiloxi(C₁-C₁₈)alcoxi, aril(C₁-C₁₈)alcoxi, ariloxi(C₁-C₁₈)alcoxi, mono- o di-(C₁-C₁₈)alquilaril(C₁-C₁₈)alcoxi, y mono- o di-(C₁-C₁₈)alcoxiaril(C₁-C₁₈)alcoxi;

(6) aminocarbonilo, aminocarbonil(C₁-C₁₈)alquilenilo, amino, mono- o di-alquilamino, diarilamino, piperazino, N-(C₁-C₁₈)alquilpiperazino, N-arilpiperazino, aziridino, indolino, piperidino, morfolino, tiomorfolino, tetrahydroquinolino, tetrahydroisoquinolino, pirrolidilo, hidroxilo, acriloxi, metacriloxi, y halógeno;

30 (7) -OX₇ o -N(X₇)₂;

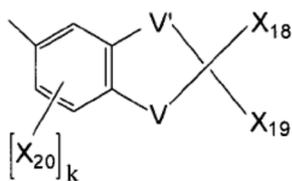
(8) -SX₁₁;

(9) un anillo que contiene nitrógeno representado por la Fórmula i;

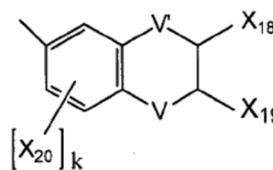
(10) un grupo representado por la Fórmula ii o iii;

35 (11) un grupo no sustituido o mono-sustituido escogido de pirazolilo, imidazolilo, pirazolinilo, imidazolinilo, pirrolidinilo, fenotiazinilo, fenoxazinilo, fenazinilo, o acridinilo, en el que cada sustituyente es independientemente escogido de un agente de alargamiento L, C₁-C₁₈ alquilo, C₁-C₁₈ alcoxi, fenilo, hidroxilo, amino o halógeno;

(12) un grupo representado por la Fórmula iv o v:



iv



v

40 en las que,

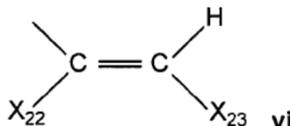
(I) V' es independientemente escogido en cada fórmula de -O-, -CH-, C₁-C₆ alquilenilo, y C₃-C₁₀ cicloalquilenilo,

(II) V es independientemente escogido en cada fórmula de -O- o -N(X₂₁)-, en la que X₂₁ es hidrógeno, un agente de alargamiento L, C₁-C₁₈ alquilo, y C₂-C₁₈ acilo, con la condición de que si -N(X₂₁)-, V' es -CH₂-,

(III) X_{18} y X_{19} son cada uno escogidos independientemente de hidrógeno, un agente de alargamiento L, y C_1 - C_{18} alquilo, y

(IV) k se selecciona de 0, 1, y 2, y cada X_{20} se escoge independientemente para cada aparición de un agente de alargamiento L, C_1 - C_{18} alquilo, C_1 - C_{18} alcoxi, hidroxi y halógeno; y

5 (13) un grupo representado por la Fórmula vi:



en la que

(I) X_{22} se selecciona de hidrógeno, un agente de alargamiento L, y C_1 - C_{18} alquilo, y

10 (II) X_{23} se selecciona de un agente de alargamiento L y un grupo no sustituido, mono-, o di-sustituido escogido de naftilo, fenilo, furanilo y tienilo, en el que cada sustituyente se escoge independientemente para cada aparición de C_1 - C_{18} alquilo, C_1 - C_{18} alcoxi, y halógeno; y

15 (vi) B y B' juntos forman fluoren-9-ilideno, mono- o di-fluoren-9-ilideno sustituido, o un anillo de hidrocarburo C_3 - C_{12} espiro-monocíclico saturado, anillos de hidrocarburo C_7 - C_{12} espiro-bicíclicos saturados, anillos de hidrocarburo C_7 - C_{12} espiro-tricíclicos saturados; y siendo dichos sustituyentes de fluoren-9-ilideno seleccionados del grupo que consiste de C_1 - C_4 alquilo, C_1 - C_4 alcoxi, bromo, fluoro y cloro.

8. El compuesto pirano de anillo condensado con indeno de la reivindicación 6, en el que,

(A) El anillo A se selecciona de arilo no sustituido y arilo sustituido;

(B) para Q'' , cada R^a se selecciona independientemente de hidrógeno y un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y R^b se selecciona de un grupo alquilo perfluorado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono;

20 (C) R^1 para cada i, y R^2 para cada t, se seleccionan cada uno independientemente de,

(a) $-C(O)X_{24}$, en la que X_{24} se selecciona de un agente de alargamiento L, hidroxi, C_1 - C_{12} alquilo, C_1 - C_{12} alcoxi, fenilo que está no sustituido o mono-sustituido con C_1 - C_6 alquilo o C_1 - C_6 alcoxi, amino que está no sustituido, mono- o disustituido al menos uno de C_1 - C_6 alquilo, fenilo, bencilo, y naftilo;

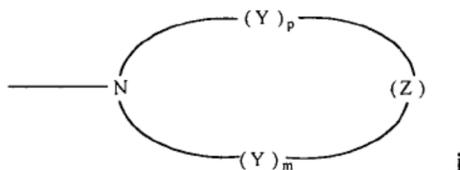
(b) $-OX_7$ y $-N(X_7)_2$; en las que X_7 se selecciona de,

25 (i) hidrógeno, un agente de alargamiento L, C_1 - C_{12} alquilo, C_1 - C_{12} acilo, fenil(C_1 - C_{12})alquilo, fenil(C_1 - C_{12})alquilo sustituido con mono(C_1 - C_{12})alquilo, fenil(C_1 - C_{12})alquilo sustituido con mono(C_1 - C_{12} alcoxi; C_1 - C_{12} alcoxi(C_1 - C_{12})alquilo; C_3 - C_7 cicloalquilo; C_3 - C_7 cicloalquilo sustituido con mono(C_1 - C_{12})alquilo, C_1 - C_{12} haloalquilo, alilo, benzoilo, benzoilo mono-sustituido, naftoilo o naftoilo mono-sustituido, en el que cada uno de dichos sustituyentes benzoilo y naftoilo se eligen independientemente de C_1 - C_6 alquilo, y C_1 - C_6 alcoxi;

30 (ii) $-CH(X_8)X_9$, en la que X_8 se selecciona de hidrógeno, un agente de alargamiento L, o C_1 - C_{12} alquilo; y X_9 se selecciona de un agente de alargamiento L, $-CN$, $-CF_3$, o $-COOX_{10}$, en la que X_{10} se selecciona de hidrógeno, un agente de alargamiento L, o C_1 - C_{12} alquilo;

35 (iii) $-C(O)X_6$, en la que X_6 se selecciona de al menos uno de, hidrógeno, un agente de alargamiento L, C_1 - C_{12} alcoxi, fenoxi que está no sustituido, mono-, o di-sustituido con C_1 - C_{12} alquilo o C_1 - C_{12} alcoxi, un grupo arilo que está no sustituido, mono- o disustituido con C_1 - C_6 alquilo o C_1 - C_6 alcoxi, un grupo amino que está no sustituido, mono- o disustituido C_1 - C_6 alquilo, y un grupo fenilamino que está no sustituido, mono- o disustituido C_1 - C_6 alquilo o C_1 - C_6 alcoxi;

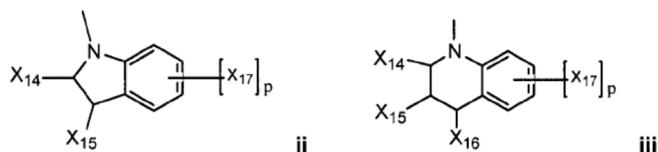
(c) un anillo que contiene nitrógeno representado por la Fórmula i;



40 en la que, cada -Y- se escoge independientemente para cada aparición de $-CH_2-$, $-CH(R_{13}')$, $-C(R_{13}')_2-$, $-CH(aril)-$, $-C(aril)_2-$, y $-C(R_{13}')(aril)-$, y Z es $-Y-$, $-O-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-SO_2-$, $-NH-$, $-N(R_{13}')-$, o $-N(aril)-$, en las que cada R_{13}' es independientemente un grupo de alargamiento L, o C_1 - C_{20} alquilo, cada arilo es independientemente fenilo o naftilo,

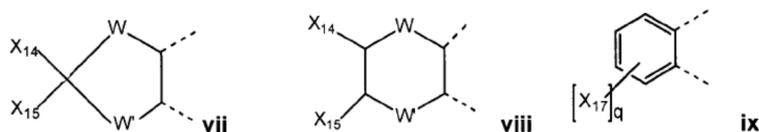
m es un número entero 1, 2 o 3, y p es un número entero 0, 1, 2, o 3, con la condición de que cuando p es 0, Z es -Y-;

(d) el grupo representado por la Fórmula ii o iii;



5 en las que X₁₄, X₁₅, y X₁₆ se escoge independientemente para cada aparición de hidrógeno, un agente de alargamiento L, C₁-C₁₂ alquilo, fenilo o naftilo, o X₁₄ y X₁₅ juntos forman un anillo de 5 a 7 átomos de carbono; p es un número entero escogido de 0, 1, o 2, y X₁₇ se escoge independientemente para cada aparición de un agente de alargamiento L, C₁-C₁₂ alquilo, C₁-C₁₂ alcoxi, o halógeno;

10 (e) grupos R¹ inmediatamente adyacentes, y grupos R² inmediatamente adyacentes, en cada caso independientemente forman un grupo representado por la Fórmula vii, viii, o ix,



en las que,

(i) W y W' Se escoge independientemente para cada aparición de-O-, -N(X₇)-, -C(X₁₄)-, y -C(X₁₇)-,

15 (ii) en las que X₁₄ y X₁₅ se escoge independientemente para cada aparición de hidrógeno, un agente de alargamiento L, C₁-C₁₂ alquilo, fenilo o naftilo, o X₁₄ y X₁₅ juntos forman un anillo de 5 a 7 átomos de carbono;

y X₁₇ se escoge independientemente para cada aparición de un agente de alargamiento L, C₁-C₁₂ alquilo, C₁-C₁₂ alcoxi, o halógeno, y

(iii) q es un número entero escogido de 0 a 3;

(f) un agente de alargamiento L representado por la siguiente fórmula,

20 $-(S_1)_c-(Q_1-(S_2)_d)_d'-(Q_2-(S_3)_e)_e'-(Q_3-(S_4)_f)_f'-S_5-P$

en la que,

(i) cada Q₁, Q₂, y Q₃ se escoge independientemente para cada aparición de, un grupo divalente escogido de, un grupo aromático no sustituido o sustituido, un grupo alicíclico no sustituido o sustituido, un grupo heterocíclico no sustituido o sustituido, y mezclas de los mismos, en los que los sustituyentes son escogidos de,

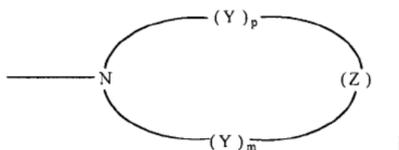
25 un grupo representado por P, mesógenos de cristal líquido, halógeno, poli(C₁-C₁₈ alcoxi), C₁-C₁₈ alcocarbonilo, C₁-C₁₈ alquilcarbonilo, C₁-C₁₈ alcocarboniloxi, ariloxicarboniloxi, perfluoro(C₁-C₁₈)alcoxi, perfluoro(C₁-C₁₈)alcocarbonilo, perfluoro(C₁-C₁₈)alquilcarbonilo, perfluoro(C₁-C₁₈)alquilamino, di-(perfluoro(C₁-C₁₈)alquil)amino, perfluoro(C₁-C₁₈)alquiltio, C₁-C₁₈ alquiltio, C₁-C₁₈ acetil, C₃-C₁₀ cicloalquilo, C₃-C₁₀ cicloalcoxi, un grupo C₁-C₁₈ alquilo de cadena recta o ramificada que está mono-sustituido con ciano, halo, o C₁-C₁₈ alcoxi, o poli-sustituido con halo, y
30 un grupo que comprende una de las siguientes fórmulas: -M(T)_(t-1) y -M(OT)_(t-1), en las que M se selecciona de aluminio, antimonio, tántalo, titanio, zirconio y silicio, T se selecciona de radicales organofuncionales, radicales de hidrocarburo organofuncionales, radicales de hidrocarburo alifáticos y radicales de hidrocarburo aromáticos, y t es la valencia de M,

35 (ii) c, d, e, y f son cada uno escogidos independientemente de un número entero que varía de 0 a 20, inclusive; y cada S₁, S₂, S₃, S₄, y S₅ se escoge independientemente para cada aparición de una unidad espaciadora escogida de:

(1) -(CH₂)_g-, -(CF₂)_h-, -Si(Z')₂(CH₂)_g-, -(Si(CH₃)₂O)_h-, en la que cada Z' se selecciona independientemente de hidrógeno, C₁-C₁₈ alquilo, C₃-C₁₀ cicloalquilo, y arilo; g se escoge independientemente para cada aparición de 1 a 20; h es un número entero de 1 a 16 inclusive;

40 (2) -N(Z)-, -C(Z)=C(Z)-, -C(Z)=N-, -C(Z')-C(Z')- o un enlace sencillo, en las que Z se escoge independientemente para cada aparición de hidrógeno, C₁-C₁₈ alquilo, C₃-C₁₀ cicloalquilo y arilo, y Z' se escoge independientemente para cada aparición de C₁-C₁₈ alquilo, C₃-C₁₀ cicloalquilo y arilo; y

- (3) arilo, haloarilo, C₃-C₇ cicloalquilarilo, y un grupo arilo que está mono- o di-sustituido con C₁-C₁₂ alquilo o C₁-C₁₂ alcoxi;
- (4) C₁-C₁₂ alquilo, C₃-C₇ cicloalquilo, C₃-C₇ cicloalquilo(C₁-C₁₂)alquilo, aril(C₁-C₁₂)alquilo, arilo(C₁-C₁₂)alquilo, mono- o di-(C₁-C₁₂)alquilaril(C₁-C₁₂)alquilo, mono- o di-(C₁-C₁₂)alcoxiaril(C₁-C₁₂)alquilo, haloalquilo, y mono(C₁-C₁₂)alcoxi(C₁-C₁₂)alquilo;
- (5) C₁-C₁₂ alcoxi, C₃-C₇ cicloalcoxi, cicloalquilo(C₁-C₁₂)alcoxi, aril(C₁-C₁₂)alcoxi, arilo(C₁-C₁₂)alcoxi, mono- o di-(C₁-C₁₂)alquilaril(C₁-C₁₂)alcoxi, y mono- o di-(C₁-C₁₂)alcoxiaril(C₁-C₁₂)alcoxi;
- (6) amido, amino, mono- o di-alquilamino, diarilamino, piperazino, N-(C₁-C₁₈)alquilpiperazino, N-arilpiperazino, aziridino, indolino, piperidino, morfolino, tiomorfolino, tetrahydroquinolino, tetrahydroisoquinolino, pirrolidilo, hidroxilo, acriloxi, metacriloxi, y halógeno;
- (7) -OX₇ o -N(X₇)₂; y
- (8) un grupo no sustituido o mono-sustituido escogido de pirazolilo, imidazolilo, pirazolinilo, imidazolinilo, pirrolidinilo, fenotiazinilo, fenoxazinilo, fenazinilo, o acridinilo, en el que cada sustituyente es independientemente escogido de un agente de alargamiento L, C₁-C₆ alquilo, C₁-C₆ alcoxi, fenilo, hidroxilo, amino o halógeno; y
- (v) B y B' juntos forman fluoren-9-ilideno, mono- o di-fluoren-9-ilideno sustituido, o un anillo de hidrocarburo C₃-C₈ espiro-monocíclico saturado, anillos de hidrocarburo C₇-C₁₀ espiro-bicíclicos saturados, anillos de hidrocarburo C₇-C₁₀ espiro-tricíclicos saturados, siendo dichos sustituyentes de fluoren-9-ilideno seleccionados del grupo que consiste de C₁-C₃ alquilo, C₁-C₃ alcoxi, fluoro y cloro.
9. El compuesto pirano de anillo condensado con indeno de la reivindicación 6, en el que,
- (A) El anillo A se selecciona de arilo no sustituido y arilo sustituido;
- (B) para Q^m, cada R^a se selecciona independientemente de hidrógeno y un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y R^b se selecciona de un grupo alquilo perfluorado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono;
- (C) R¹ para cada i, y R² para cada t, se seleccionan cada uno independientemente de,
- (a) -C(O)X₂₄, en la que X₂₄ se selecciona de hidroxilo, C₁-C₆ alquilo, C₁-C₆ alcoxi, fenilo que está no sustituido o mono-sustituido con C₁-C₆ alquilo o C₁-C₆ alcoxi, amino que está no sustituido, mono- o disustituido al menos uno de C₁-C₆ alquilo, fenilo, bencilo, y naftilo;
- (b) -OX₇ y -N(X₇)₂; en las que X₇ se selecciona de,
- (i) hidrógeno, C₁-C₆ alquilo, C₁-C₆ acilo, fenil(C₁-C₆)alquilo, fenil(C₁-C₆)alquilo sustituido con mono(C₁-C₆)alquilo, fenil(C₁-C₆)alquilo sustituido con mono(C₁-C₆)alcoxi; C₁-C₆ alcoxi(C₁-C₆)alquilo; C₃-C₅ cicloalquilo; C₃-C₅ cicloalquilo sustituido con mono(C₁-C₆)alquilo, C₁-C₆ haloalquilo, alilo, benzoilo, benzoilo mono-sustituido, naftoilo o naftoilo mono-sustituido, en el que cada uno de dichos sustituyentes benzoilo y naftoilo se eligen independientemente de C₁-C₃ alquilo, y C₁-C₃ alcoxi,
- (ii) -CH(X₈)X₉, en la que X₈ se selecciona de hidrógeno o C₁-C₆ alquilo; y X₉ se selecciona de-CN, -CF₃, o -COOX₁₀, en la que X₁₀ se selecciona de hidrógeno o C₁-C₆ alquilo, y
- (iii) -C(O)X₆, en la que X₆ se selecciona de hidrógeno, C₁-C₁₂ alcoxi, fenoxi que está no sustituido, mono, o disustituido con C₁-C₆ alquilo o C₁-C₆ alcoxi, un grupo arilo que está no sustituido, mono- o disustituido con C₁-C₃ alquilo o C₁-C₃ alcoxi, un grupo amino que está no sustituido, mono- o disustituido C₁-C₃ alquilo, y un grupo fenilamino que está no sustituido, mono- o disustituido C₁-C₃ alquilo o C₁-C₃ alcoxi;
- (c) anillo que contiene nitrógeno representado por la Fórmula i,



- en la que, cada -Y- se escoge independientemente para cada aparición de-CH₂-, -CH(R₁₃')-, -C(R₁₃')₂-, -CH(aril)-, -C(aril)₂-, y -C(R₁₃')(aril)-, y Z es -Y-, -O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -NH-, -N(R₁₃')-, o -N(aril)-, en la que cada R₁₃' es independientemente un grupo de alargamiento L, o C₁-C₂₀ alquilo, cada arilo es independientemente fenilo o naftilo, m es un número entero 1, 2 o 3, y p es un número entero 0, 1, 2, o 3, con la condición de que cuando p es 0, Z es -Y-;
- (d) un grupo representado por la Fórmula ii o iii,

(5) C₁-C₆ alcoxi, C₃-C₅ cicloalcoxi, cicloalquiloxi(C₁-C₆)alcoxi, aril(C₁-C₆)alcoxi, ariloxi(C₁-C₆)alcoxi, mono- o di-(C₁-C₆)alquilaryl(C₁-C₆)alcoxi, y mono- o di-(C₁-C₆)alcoxiaryl(C₁-C₆)alcoxi;

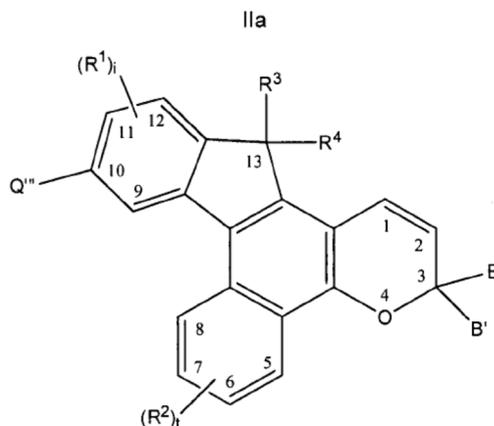
5 (6) aminocarbonilo, aminocarbonil(C₁-C₁₈)alquilenilo, amino, mono- o di-alquilamino, diarilamino, piperazino, N-(C₁-C₁₈)alquilpiperazino, N-arilpiperazino, aziridino, indolino, piperidino, morfolino, tiomorfolino, tetrahidroquinolino, tetrahidroisoquinolino, pirrolidilo, hidroxilo, acriloxilo, metacriloxilo, y halógeno;

(7) -OX₇ o -N(X₇)₂; y

(8) un grupo no sustituido o mono-sustituido escogido de pirazolilo, imidazolilo, pirazolinilo, imidazolinilo, pirrolidinilo, fenotiazinilo, fenoxazinilo, fenazinilo, o acridinilo, en el que cada sustituyente es independientemente escogido de un agente de alargamiento L, C₁-C₃ alquilo, C₁-C₃ alcoxi, fenilo, hidroxilo, amino o halógeno; y

10 (v) B y B' juntos forman fluoren-9-ilideno, adamantilideno, bornilideno, norbornilideno o biciclo(3.3.1)nonan-9-ilideno.

10. El compuesto pirano de anillo condensado con indeno de la reivindicación 9, en el que dicho compuesto pirano de anillo condensado con indeno está representado por la siguiente Fórmula IIa,



en la que t se selecciona de 0 a 4, y en la que preferiblemente

15 - La Posición -12 de dicho compuesto pirano de anillo condensado con indeno tiene hidrógeno unido a la misma, y Q''' es -CN, o

- i es al menos 1, La posición 12 tiene R¹ unido al mismo, y Q''' se selecciona de -N₃, -C(O)OR^a, -C≡C-R^a, -C(R^a)=C(R^a)(R^a), -OC(O)R^a, -OC(O)OR^a, -SR^a, y -OS(O₂)R^b.

11. Una composición fotocromática que comprende:

20 (a) el compuesto pirano de anillo condensado con indeno de la reivindicación 6; y

(b) un material orgánico seleccionado de un polímero, un oligómero, un monómero, y combinaciones de dos o más de los mismos.

25 12. La composición fotocromática de la reivindicación 11, en la que dicho polímero se selecciona de policarbonato, poliamida, poliimida, poli(met)acrilato, alqueno policíclico, poliuretano, poli(urea)uretano, politio(urea)uretano, poliol(alil carbonato), acetato de celulosa, diacetato de celulosa, triacetato de celulosa, propionato acetato de celulosa, butirato acetato de celulosa, polialqueno, polialquilenilo-acetato de vinilo, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), poli(cloruro de vinilo), poli(vinilformal), poli(vinilacetal), poli(cloruro de vinilideno), poli(tereftalato de etileno), poliéster, polisulfona, poliolefina, copolímeros de los mismos, y combinaciones de los mismos, que comprenden además preferiblemente al menos un aditivo seleccionado de colorantes, promotores de alineación, fotoiniciadores, iniciadores térmicos, inhibidores de la polimerización, solventes, estabilizadores de luz, estabilizadores térmicos, agentes desmoldeantes, agentes de control de la reología, agentes niveladores, captadores de radicales libres y promotores de la adhesión.

30

13. Una composición de recubrimiento fotocromático que comprende:

(a) el compuesto pirano de anillo condensado con indeno de la reivindicación 6;

35 (b) una composición formadora de película seleccionada de una composición de resina curable, una composición de resina termoplástica y combinaciones de las mismas; y

(c) opcionalmente una composición de solvente.

14. Un artículo fotocromático que comprende el compuesto pirano de anillo condensado con indeno de la reivindicación 6.

- 5 15. El artículo fotocromico de la reivindicación 14, en el que dicho artículo fotocromico es un elemento óptico seleccionado de al menos uno de, un elemento oftálmico, un elemento de visualización, una ventana, un espejo, un material de embalaje, un elemento de célula de cristal líquido activo y un elemento de célula de cristal líquido pasivo, en el que preferiblemente dicho elemento oftálmico se selecciona de lentes correctivas, lentes no correctivas, lentes de contacto, lentes intraoculares, lentes de aumento, lentes protectores y viseras, o dicho elemento de visualización se selecciona de pantallas, monitores y elementos de seguridad.

FIG. 1

