

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 398**

51 Int. Cl.:

<b>C07D 311/94</b>	(2006.01)
<b>C07C 323/21</b>	(2006.01)
<b>C07C 323/38</b>	(2006.01)
<b>C07D 213/70</b>	(2006.01)
<b>C07D 295/08</b>	(2006.01)
<b>C07D 405/12</b>	(2006.01)
<b>C09K 9/02</b>	(2006.01)
<b>G02B 1/04</b>	(2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.09.2012 PCT/JP2012/074998**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **28.03.2013 WO13042800**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2012 E 12832871 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.07.2017 EP 2759543**

54 Título: **Compuesto de cromo y composición curable**

30 Prioridad:

**22.09.2011 JP 2011207988**

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

**22.11.2017**

73 Titular/es:

**TOKUYAMA CORPORATION (100.0%)  
1-1 Mikage-cho  
Shunan-shi, Yamaguchi 745-0053, JP**

72 Inventor/es:

**SHIMIZU, YASUTOMO;  
IZUMI, SHINOBU;  
TAKENAKA, JUNJI y  
MOMODA, JUNJI**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 643 398 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Compuesto de cromo y composición curable

**Campo técnico**

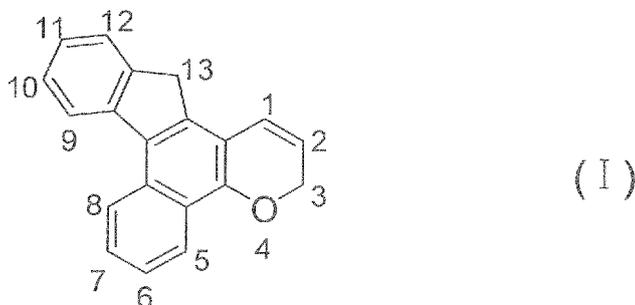
La presente invención se refiere a un compuesto de cromo novedoso y a un uso del mismo.

5 **Técnica antecedente**

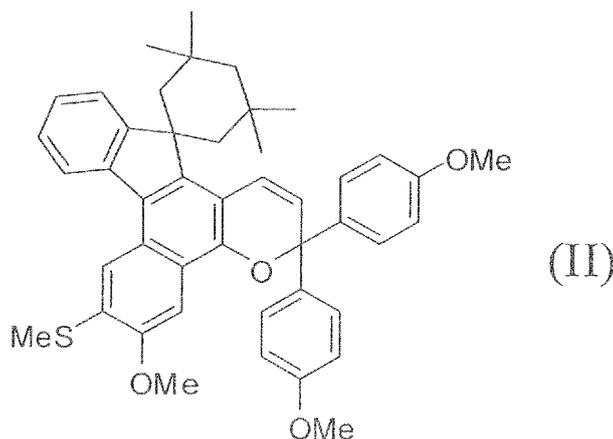
El fotocromismo es la función reversible de un determinado compuesto que cambia su color rápidamente después de la exposición a la luz, incluyendo la luz ultravioleta, tal como la luz solar o la luz de una lámpara de mercurio, y vuelve a su color original cuando se pone en la oscuridad, deteniendo su exposición a la luz. Un compuesto que tiene esta propiedad se denomina "compuesto fotocromico" y se utiliza como material para lentes de plástico fotocromicas.

Para el compuesto fotocromico usado para este fin, se requieren las siguientes propiedades: (A) el grado de coloración en un intervalo de luz visible antes de que se aplique la luz ultravioleta (a la que se hará referencia en lo sucesivo en el presente documento como "coloración inicial") debe ser bajo, (B) el grado de coloración tras la exposición a la luz ultravioleta (a la que se hará referencia en lo sucesivo en el presente documento como "densidad óptica de color") debe ser alto, (C) la velocidad desde el momento en que se inicia la aplicación de luz ultravioleta hasta el momento en que la densidad óptica de color alcanza la saturación (a la que se hará referencia en lo sucesivo en el presente documento como "sensibilidad al desarrollo del color") debe ser alta, (D) la velocidad desde la detención de la aplicación de la luz ultravioleta hasta el momento en que el compuesto vuelve a su estado original (al que se hará referencia en lo sucesivo en el presente documento como "velocidad de decoloración") debe ser alta, (E) la durabilidad de repetición de esta función reversible debe ser alta, (F) la solubilidad en una composición monomérica que se convertirá en un material huésped después del curado del fotocromico debe ser alta, de manera que su dispersabilidad en el material huésped durante uso sea alta, y (G) el compuesto debe desarrollar un color de un tinte neutro tal como pardo o gris por sí mismo.

Como compuesto fotocromico que puede satisfacer estos requisitos, se conocen compuestos de cromo que tienen una estructura de indeno(2,1-f)nafto(1,2-b)pirano representada por la siguiente fórmula (I) como estructura básica (véase un folleto del documento WO2005/028465, un folleto del documento WO2010/065393, un folleto del documento WO2011/016582 y la publicación de US20090309706).



Los inventores de la presente invención demostraron que entre estos compuestos de cromo, los compuestos de cromo que tienen un sustituyente que contiene azufre representado por la siguiente fórmula (II) son particularmente excelentes en coloración inicial, densidad óptica de color, velocidad de decoloración y tonalidad desarrollada (referencia a un folleto del documento WO2011/016582).



(En la fórmula, Me se refiere a un grupo metilo.)

El folleto anterior muestra que un compuesto obtenido sustituyendo un grupo metilíto en la posición 7 del compuesto de cromo de fórmula (II) por un grupo fenilíto tiene el mismo efecto.

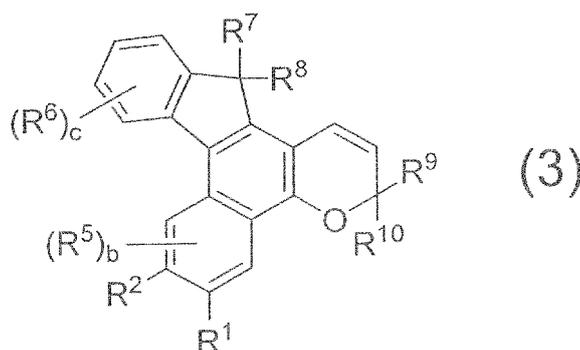
5 Aunque los compuestos anteriores son excepcionales, cuando los inventores de la presente invención llevaron a cabo diversos estudios, encontraron que cuando un artículo óptico fabricado usando el compuesto anterior que tiene un sustituyente que contiene azufre se mantiene a alta temperatura, amarillea o su tonalidad desarrollada cambia en el momento de la exposición de acuerdo con las condiciones. Esto sugiere que se pueden imponer restricciones a un procedimiento de producción que requiere un tratamiento a alta temperatura, o puede producirse un problema con la estabilidad de almacenamiento.

10 **Divulgación de la invención**

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un compuesto de cromo que tenga excelentes propiedades fotocromicas y de estabilidad a alta temperatura y que tenga un sustituyente que contiene azufre. La estabilidad a alta temperatura se puede denominar simplemente "resistencia al calor".

15 Los inventores de la presente invención realizaron estudios intensivos para alcanzar el objeto anterior. Como resultado, encontraron que la estabilidad a alta temperatura se mejora en gran medida introduciendo un grupo arilíto que tiene un sustituyente específico en la posición 6 y/o en la posición 7 de un indeno(2,1-f)nafto(1,2-b)pirano y logrado por la presente invención.

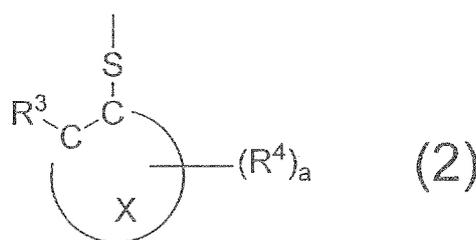
Es decir, la primera invención es un compuesto de cromo que tiene una estructura básica representada por la siguiente fórmula (3).



20

En la fórmula anterior, una combinación de R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> es uno cualquiera de (i), (ii) e (iii) a continuación.

(i) Cada uno de R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> es un sustituyente que contiene azufre representado por la siguiente fórmula (2).



25 (En la fórmula anterior, el anillo X representado por la siguiente fórmula es un anillo de hidrocarburo aromático o un anillo heterocíclico aromático, los grupos representados por R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son cada uno independientemente un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo heterocíclico que contiene un átomo de nitrógeno de miembro de anillo y se une al anillo X unido al mismo a través del átomo de nitrógeno, un átomo de halógeno, un grupo ariloxi o un grupo arilo, "a" es un número entero de 0 a 4, y cuando "a" es de 2 a 4, una pluralidad de R<sup>4</sup> pueden ser iguales o diferentes).

30 (ii) R<sup>1</sup> es un sustituyente que contiene azufre representado por la fórmula anterior (2) y R<sup>2</sup> es un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo heterocíclico que contiene un átomo de nitrógeno de miembro de anillo y se une al átomo de carbono de la posición 7 a través del átomo de nitrógeno, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo formilo, un grupo hidroxicarbonilo, un grupo alquilcarbonilo, un grupo alcoxicarbonilo, un átomo de halógeno, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi, un grupo ariloxi o un grupo arilo.

35 (iii) R<sup>2</sup> es un sustituyente que contiene azufre representado por la fórmula anterior (2) y R<sup>1</sup> es un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo heterocíclico que contiene un átomo de nitrógeno de miembro de anillo y se une al átomo de carbono de la posición 6 a través del átomo de nitrógeno, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo formilo, un

grupo hidroxicarbonilo, un grupo alquilcarbonilo, un grupo alcoxicarbonilo, un átomo de halógeno, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi o un grupo ariloxi.

La segunda invención es una composición curable fotocromica que comprende el compuesto de cromeno de la presente invención y monómeros polimerizables.

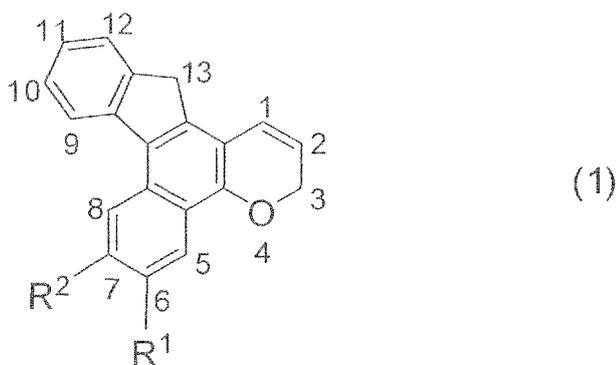
- 5 La tercera invención es un artículo óptico fotocromico que tiene un producto moldeado polimérico que comprende el compuesto de cromeno de la presente invención disperso en el mismo como miembro constituyente.

La cuarta invención es un artículo óptico que tiene un sustrato óptico cuya totalidad o parte de al menos una superficie está cubierta con una película de polímero que comprende el compuesto de cromeno de la presente invención disperso en la misma como miembro constituyente.

- 10 La quinta invención es un compuesto de naftol representado por la fórmula (6) que se dará en lo sucesivo en el presente documento.

**Mejor modo de realizar la invención**

El compuesto de cromeno de la presente invención tiene una estructura de indeno(2,1-f)nafto(1,2-b)pirano representada por la siguiente fórmula (1) como estructura básica.



- 15 Este compuesto tiene la característica estructural más grande de que tiene un sustituyente que contiene azufre específico (R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>) en el átomo o átomos de carbono de la posición 6 y/o la posición 7.

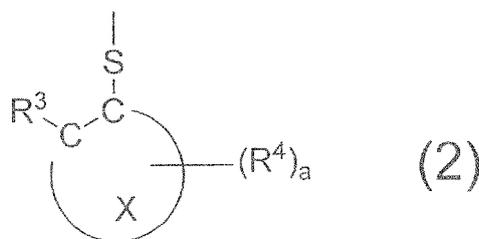
- 20 Se sabe que un compuesto de cromeno que tiene una estructura de indeno(2,1-f)nafto(1,2-b)pirano como estructura básica muestra excelentes propiedades fotocromicas. Sin embargo, se desconoce la resistencia al calor de un compuesto de cromeno en el que se ha introducido un sustituyente que contiene azufre, y por lo tanto, se desconoce que un compuesto de cromeno que tiene un sustituyente que contiene azufre específico de la presente invención tenga excelentes propiedades fotocromicas y alta resistencia al calor.

A continuación se da una descripción detallada del compuesto de la presente invención.

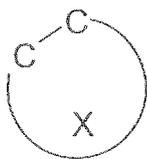
<sustituyente que contiene azufre que sustituye la posición 6 (R<sup>1</sup>) y/o la posición 7 (R<sup>2</sup>)>

- 25 La característica del compuesto de cromeno de la presente invención es que tiene un sustituyente específico que contiene azufre, produciendo de este modo un efecto excelente.

Este sustituyente que contiene azufre está representado por la siguiente fórmula (2).



- 30 En la fórmula (2) anterior, el anillo X representado por la siguiente fórmula es un anillo de hidrocarburo aromático o un anillo heterocíclico aromático.

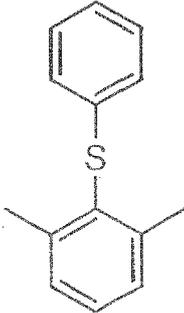


- 5 El anterior anillo de hidrocarburo aromático es preferentemente un anillo de hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 18 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos de los mismos incluyen anillo de benceno, anillo de naftaleno, anillo de fluoreno y anillo de fenantreno. De estos, el anillo de benceno y el anillo de naftaleno son particularmente preferidos porque la coloración inicial es pequeña.
- 10 El anillo heterocíclico aromático anterior es preferentemente un anillo de cinco miembros o un anillo de seis miembros que contiene oxígeno, azufre o nitrógeno, o un anillo heterocíclico que tiene un anillo de benceno condensado a éstos. Los ejemplos preferidos de los mismos incluyen anillos heterocíclicos que contienen nitrógeno tales como piridina, quinolona, pirrolina e indolina, anillos heterocíclicos que contienen oxígeno tales como furano y benzofurano, y anillos heterocíclicos que contienen azufre tales como tiofeno y benzotiofeno.
- 15 En la fórmula (2) anterior, los grupos representados por  $R^3$  y  $R^4$  son cada uno independientemente un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo heterocíclico que contiene un átomo de nitrógeno de miembro de anillo y unido al anillo X, es decir, un anillo de hidrocarburo aromático o un anillo heterocíclico aromático unido al mismo a través del átomo de nitrógeno, un átomo de halógeno, un grupo ariloxi o un grupo arilo.
- 20 El grupo alquilo anterior es preferentemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo alquilo incluyen grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, grupo sec-butilo, grupo terc-butilo, grupo pentilo y grupo hexilo.
- El grupo haloalquilo anterior es preferentemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y sustituido por un átomo de flúor, un átomo de cloro o un átomo de bromo. Los ejemplos preferidos del grupo haloalquilo incluyen el grupo trifluorometilo, el grupo tetrafluoroetilo, el grupo clorometilo, el grupo 2-cloroetilo y el grupo bromometilo.
- 25 El grupo cicloalquilo anterior es preferentemente un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo cicloalquilo incluyen el grupo ciclopropilo, el grupo ciclobutilo, el grupo ciclopentilo y el grupo ciclohexilo.
- El grupo alcoxi anterior es preferentemente un grupo alcoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo alcoxi incluyen grupo metoxi, grupo etoxi, grupo n-propoxi, grupo isopropoxi, grupo n-butoxi, grupo sec-butoxi y grupo terc-butoxi.
- 30 El grupo amino anterior no se limita a un grupo amino primario ( $-NH_2$ ) y puede ser un grupo amino secundario o terciario obtenido sustituyendo uno o dos átomos de hidrógeno de un grupo amino primario. Los ejemplos del sustituyente del grupo amino incluyen grupos alquilo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, grupos haloalquilo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, grupo alcoxi que tienen 1 a 6 átomos de carbono, grupos cicloalquilo que tienen de 3 a 7 átomos de carbono, grupos arilo que tienen de 6 a 14 átomos de carbono y grupos heteroarilo que tienen de 4 a 14 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo amino incluyen grupo amino, grupo metilamino, grupo dimetilamino, grupo etilamino, grupo dietilamino, grupo fenilamino y grupo difenilamino.
- 35 Los ejemplos del grupo heterocíclico anterior que contiene un átomo de nitrógeno de miembro de anillo y unido al anillo X, es decir, un anillo de hidrocarburo aromático o un anillo heterocíclico aromático unido al mismo a través del átomo de nitrógeno incluyen grupos heterocíclicos alifáticos tales como grupo morfolino, grupo piperidino, grupo pirrolidinilo, grupo piperazino y grupo N-metilpiperazino, y grupos heterocíclicos aromáticos tales como grupo indolinilo. Además, el grupo heterocíclico puede tener un sustituyente. Un ejemplo preferido del sustituyente es un grupo alquilo. Los ejemplos preferidos del grupo heterocíclico que tiene un sustituyente incluyen el grupo 2,6-dimetilmorfolino, grupo 2,6-dimetilpiperidino y el grupo 2,2,6,6-tetrametilpiperidino.
- 40 Los ejemplos del átomo de halógeno anterior incluyen átomo de flúor, átomo de cloro, átomo de bromo y átomo de yodo.
- 45 El grupo ariloxi anterior es preferentemente un grupo ariloxi que tiene de 6 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo ariloxi incluyen grupo feniloxi y grupo naftiloxi.
- El grupo arilo anterior es preferentemente un grupo arilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo arilo incluyen grupo fenilo, grupo 1-naftilo y grupo 2-naftilo.
- 50 De 1 a 7 átomos de hidrógeno, particularmente preferentemente de 1 a 4 átomos de hidrógeno del anillo de benceno o el anillo de naftaleno de cada uno del grupo ariloxi y el grupo arilo pueden estar sustituidos por el grupo alquilo anterior, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino o un átomo de halógeno.

En la fórmula (2) anterior, "a" es un número entero de 0 a 4 indicativo del número de  $R^4$ . Cuando "a" es de 2 a 4, una pluralidad de  $R^4$  pueden ser iguales o diferentes.

La mayor característica del compuesto de cromeno de la presente invención es que tiene un sustituyente que contiene azufre representado por la fórmula (2) anterior, obteniendo de este modo una excelente resistencia al calor. Se encontró a través de estudios de este tiempo que un compuesto de cromeno que tiene un sustituyente que contiene azufre (diferente de  $R^3$ ) diferente del compuesto de cromeno de la presente invención tiende a amarillear a alta temperatura y su tono desarrollado tiende a cambiar en el momento de la exposición. Los inventores de la presente invención asumen que la causa de esto es que un átomo de azufre contenido en el sustituyente que contiene azufre se oxida por el oxígeno contenido en el aire. Mientras tanto, en la presente invención, en primer lugar, se supone que el sustituyente que contiene azufre representado por la fórmula (2) anterior se convierte en una barrera estérica para el átomo de azufre en la fórmula (2) y el oxígeno apenas entra en contacto con el átomo de azufre. En segundo lugar, se supone que cuando existe  $R^3$ , la densidad electrónica del átomo de azufre disminuye, suprimiendo así la oxidación. Se considera que hay dos causas de la reducción de la densidad electrónica. Como la primera, se supone que el anillo X en la fórmula (2) anterior y el anillo aromático unido al sustituyente que contiene azufre representado por la fórmula (2) anterior están apenas dispuestos en el mismo plano debido a la existencia de  $R^3$  con el resultado de que el efecto de resonancia se deteriora, dando como resultado la reducción de la densidad electrónica del átomo de azufre. Como la segunda, se supone que la distancia de unión entre el átomo de azufre y el anillo X se hace larga debido a la existencia de  $R^3$  con el resultado de que el efecto de resonancia se deteriora, dando como resultado la reducción de la densidad electrónica del átomo de azufre. La reducción de la densidad electrónica se confirma a partir de la densidad electrónica de un átomo de azufre en dos compuestos modelo mostrados en la Tabla 1 a continuación (densidad electrónica obtenida por cálculo orbital molecular).

Tabla 1

Compuesto modelo		
Densidad electrónica	-0,285	-0,185

Se utilizó una teoría funcional de la densidad y se utilizó B3LYP/6-31G (d, p) como funcional para el cálculo orbital molecular de los compuestos modelo anteriores.

Como se muestra en la Tabla 1, el compuesto modelo no sustituido tiene una densidad electrónica de átomos de azufre de -0,285 (V) mientras que el compuesto modelo que tiene un grupo metilo introducido en la posición orto tiene una densidad electrónica de átomos de azufre de -0,185 (V). Se entiende por este resultado que el sustituyente que contiene azufre que tiene un sustituyente en la posición orto (sustituyente que contiene azufre representado por la fórmula (2) anterior) apenas se oxida debido a la reducción de la densidad electrónica del átomo de azufre.

Por lo tanto, se prefiere que el sustituyente representado por  $R^3$  sea un grupo que sea estéricamente más voluminoso que un átomo de hidrógeno, y se usan preferentemente los sustituyentes descritos anteriormente.  $R^3$  se selecciona preferentemente de grupos alquilo, grupos alcoxi y grupos arilo desde los puntos de vista de un alto nivel de durabilidad y la fácil adquisición de materias primas. De estos, un grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, grupo sec-butilo, grupo terc-butilo, un grupo metoxi, grupo etoxi, grupo n-propoxi, grupo isopropoxi, un grupo n-butoxi y un grupo fenilo se prefieren particularmente.

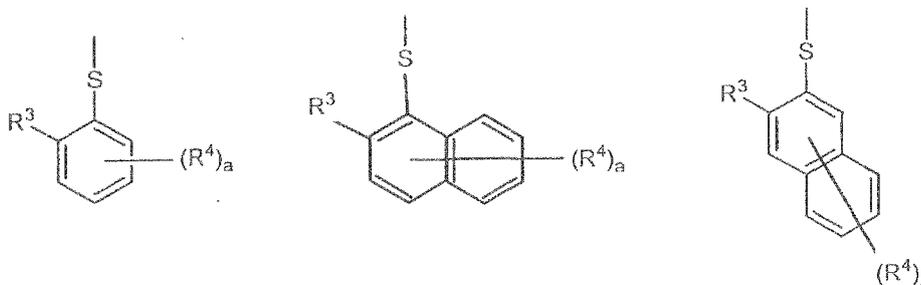
En la fórmula (2) anterior, el sustituyente representado por  $R^4$  funciona como una barrera estérica como  $R^3$  cuando se sustituye en un átomo de carbono adyacente a los átomos de carbono unidos al átomo de azufre. Por lo tanto, el mismo sustituyente que  $R^3$  se usa preferentemente como  $R^4$ .

Asimismo, es posible controlar el tono desarrollado en el momento de la exposición del compuesto de cromeno de la presente invención por  $R^4$  sustituyendo la otra posición. A tal fin, un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino o un grupo heterocíclico que contiene un átomo de nitrógeno de miembro de anillo y unido al anillo X, es decir, un anillo de hidrocarburo aromático o un anillo heterocíclico aromático unido al mismo a través del átomo de nitrógeno, cada uno de los cuales tiene una alta capacidad donadora de electrones, se utilizan preferentemente. De estos sustituyentes, un grupo metilo, grupo etilo, un grupo metoxi, grupo etoxi, grupo n-propoxi, grupo isopropoxi, grupo n-butoxi, grupo dimetilamino, grupo dietilamino, un grupo morfolino, un grupo piperidino y un grupo pirrolidinilo se

prefieren particularmente desde el punto de vista de la facilidad de adquisición de materiales de partida y de síntesis.

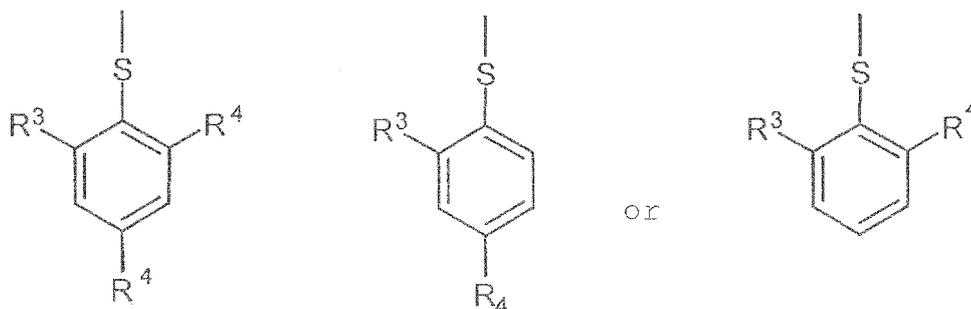
El anillo X en la fórmula (2) anterior es particularmente preferible un anillo de hidrocarburo aromático desde el punto de vista de la fácil adquisición de materias primas y mucho más preferentemente un anillo de benceno o anillo de naftaleno desde el punto de vista de poca coloración inicial.

- 5 A continuación se dan ejemplos preferidos del sustituyente que contiene azufre representado por la fórmula (2) anterior.



En las fórmulas anteriores, "a" es un número entero de 0 a 4, preferentemente de 0 a 2.

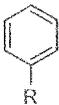
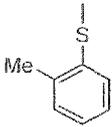
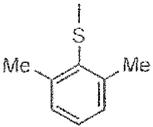
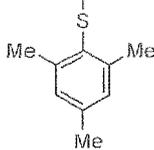
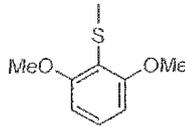
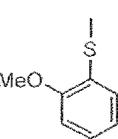
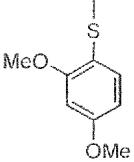
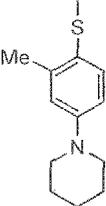
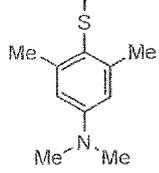
A continuación se dan ejemplos más preferidos.



10

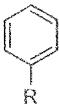
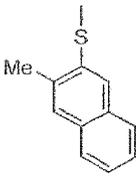
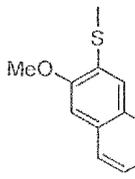
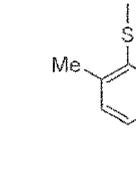
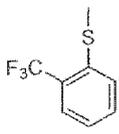
Además, se muestran en la Tabla 2 a continuación ejemplos preferidos del sustituyente que contiene azufre representado por la fórmula (2) anterior. La densidad electrónica del átomo de azufre medida por el mismo procedimiento que anteriormente se muestra también en la tabla. Me se refiere a un grupo metilo.

Tabla 2

				
R =				
Densidad electrónica	-0,238	-0,185	-0,193	-0,171
R =				

15

(continuación)

				
Densidad electrónica	-0,206	-0,207	-0,239	-0,217
R =				
Densidad electrónica	-0,221	-0,203	-0,194	-0,229

En la fórmula (1) anterior, una combinación del sustituyente de la posición 6 R<sup>1</sup> y el sustituyente de la posición 7 R<sup>2</sup> es cualquiera de las siguientes combinaciones (i), (ii) e (iii).

(i) Cada uno de R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> es un sustituyente que contiene azufre representado por la fórmula (2) anterior.

5 (ii) R<sup>1</sup> es el sustituyente que contiene azufre anterior y R<sup>2</sup> es un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo heterocíclico que contiene un átomo de nitrógeno de miembro de anillo y se une al átomo de carbono de la posición 7 a través del átomo de nitrógeno, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo formilo, un grupo hidroxicarbonilo, un grupo alquilcarbonilo, un grupo alcoxicarbonilo, un átomo de halógeno, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi, un grupo ariloxi o un grupo arilo.

10 (iii) R<sup>2</sup> es el sustituyente que contiene azufre anterior, y R<sup>1</sup> es un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo heterocíclico que contiene un átomo de nitrógeno de miembro de anillo y se une al átomo de carbono de la posición 6 a través del átomo de nitrógeno, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo formilo, un grupo hidroxicarbonilo, un grupo alquilcarbonilo, un grupo alcoxicarbonilo, un átomo de halógeno, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi o un grupo ariloxi o un grupo arilo.

20 El grupo alquilo, el grupo haloalquilo, el grupo cicloalquilo, el grupo alcoxi, el grupo amino, un grupo heterocíclico que contiene un átomo de nitrógeno de miembro de anillo y se une al átomo de carbono de la posición 7 o la posición 6 a través del átomo de nitrógeno, el grupo ariloxi y el grupo arilo en las combinaciones (ii) e (iii) son los mismos que los explicados para R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> en la fórmula (2) anterior. Como era de esperar, el grupo heterocíclico que contiene un átomo de nitrógeno de miembro de anillo y unido al átomo de carbono de la posición 7 o la posición 6 a través del átomo de nitrógeno es el mismo que el grupo heterocíclico que contiene un átomo de nitrógeno de miembro de anillo y unido al anillo X, es decir, un anillo de hidrocarburo aromático o un anillo heterocíclico aromático unido al mismo a través del átomo de nitrógeno como se explica para R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>.

25 El grupo alquilcarbonilo anterior es preferentemente un grupo alquilcarbonilo que tiene de 2 a 7 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo alquilcarbonilo incluyen un grupo acetilo y un grupo etilcarbonilo.

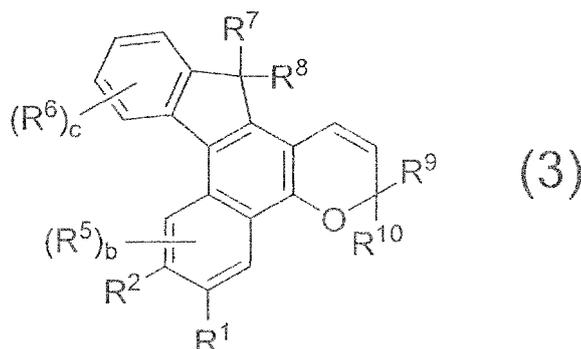
El grupo alcoxicarbonilo anterior es preferentemente un grupo alcoxicarbonilo que tiene de 2 a 7 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo alcoxicarbonilo incluyen un grupo metoxicarbonilo y un grupo etoxicarbonilo.

30 El grupo aralquilo anterior es preferentemente un grupo aralquilo que tiene de 7 a 11 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo aralquilo incluyen un bencilo, grupo feniletilo, grupo fenilpropilo, grupo fenilbutilo y un grupo naftilmetilo.

El grupo aralcoxi anterior es preferentemente un grupo aralcoxi que tiene de 7 a 11 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo aralcoxi incluyen un grupo benciloxi y un grupo naftilmetoxi.

35 De 1 a 5 átomos de hidrógeno del anillo de benceno, o de 1 a 7 átomos de hidrógeno, particularmente preferentemente de 1 a 4 átomos de hidrógeno del anillo de naftaleno de cada uno del grupo aralquilo y el grupo aralcoxi pueden estar sustituidos por el grupo hidroxilo anterior, el grupo alquilo, el grupo haloalquilo, el grupo cicloalquilo, el grupo alcoxi, el grupo amino, el grupo ciano, el grupo nitro o un átomo de halógeno. Los compuestos de cromeno de la presente invención se representan por la siguiente fórmula (3) según desarrolla un color de un tinte neutro y tiene una alta densidad óptica de color, alta velocidad de decoloración y excelente durabilidad de las propiedades fotocromáticas.

40



Los sustituyentes del compuesto de cromeno representado por la fórmula (3) anterior se explicarán a continuación.

<sustituyentes, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>>

5 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son como se definen en la fórmula (1). Cuando una combinación de R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> es (i), R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden ser iguales o diferentes.

<sustituyentes R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup>>

10 R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son cada uno independientemente un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo heterocíclico que contiene un átomo de nitrógeno de miembro de anillo y unido a un anillo aromático unido al mismo a través del átomo de nitrógeno, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo formilo, un grupo hidroxicarbonilo, un grupo alquilcarbonilo, un grupo alcocarbonilo, un átomo de halógeno, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi, un grupo ariloxi, un grupo arilo o un sustituyente que contiene azufre representado por la fórmula (2) anterior.

De estos sustituyentes, el grupo alquilo, el grupo haloalquilo, el grupo cicloalquilo, el grupo alcoxi y el grupo amino son preferentemente los mismos que los enumerados para los R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> anteriores.

15 El grupo alquilcarbonilo, el grupo alcocarbonilo, el átomo de halógeno, el grupo aralquilo, el grupo aralcoxi, el grupo ariloxi, el grupo arilo y el sustituyente que contiene azufre representado por la fórmula (2) anterior son preferentemente los mismos que los enumerados para los R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> anteriores.

20 Los ejemplos preferidos del grupo heterocíclico anterior que contiene un átomo de nitrógeno de miembro de anillo y unido a un anillo aromático unido al mismo a través del átomo de nitrógeno incluyen grupos heterocíclicos alifáticos tales como un grupo morfolino, grupo piperidino, grupo pirrolidinilo, grupo piperazino y grupo N-metilpiperazino, y grupos heterocíclicos aromáticos tales como grupo indolinilo. Además, el grupo heterocíclico puede tener un sustituyente. Un ejemplo preferido del sustituyente es un grupo alquilo. Los ejemplos preferidos del grupo heterocíclico que tiene un sustituyente incluyen el grupo 2,6-dimetilmorfolino, grupo 2,6-dimetilpiperidino y el grupo 2,2,6,6-tetrametilpiperidino.

25 "b" es un número entero de 0 a 2 indicativo del número de R<sup>5</sup>. Cuando "b" es 2, dos R<sup>5</sup> pueden ser iguales o diferentes. "c" es un número entero de 0 a 4 indicativo del número de R<sup>6</sup>. Cuando "c" es un número entero de 2 a 4, una pluralidad de R<sup>6</sup> pueden ser iguales o diferentes.

R<sup>5</sup> tiene preferentemente un sustituyente estéricamente pequeño a medida que se obtiene una alta velocidad de decoloración. Por lo tanto, se prefiere particularmente que "b" debe ser 0 y no debe haber ningún sustituyente R<sup>5</sup>.

30 En cuanto a R<sup>6</sup>, se prefiere que "c" debe ser 0, es decir, no debe haber ningún sustituyente R<sup>6</sup>, o R<sup>6</sup> debe ser un grupo haloalquilo o un grupo ciano ya que se obtiene una alta velocidad de decoloración. Dicho más específicamente, es particularmente preferible que no haya R<sup>6</sup>, o R<sup>6</sup> debe ser un grupo trifluorometilo o un grupo ciano. Con el fin de obtener densidad óptica de color elevado, R<sup>6</sup> es preferentemente un grupo alquilo o grupo alcoxi. En cualquier caso, para obtener un gran efecto, el sustituyente R<sup>6</sup> está unido preferentemente al átomo de carbono de la posición 11.

Incluso cuando hay una pluralidad de R<sup>5</sup> y una pluralidad de R<sup>6</sup>, los R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> preferidos son los mismos que los explicados anteriormente.

(R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup>)

40 R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo alcóxialquilo, un grupo formilo, un grupo hidroxicarbonilo, un grupo alquilcarbonilo, un grupo alcocarbonilo, un átomo de halógeno, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi, un grupo ariloxi o un grupo arilo.

El grupo alquilo, el grupo haloalquilo, el grupo cicloalquilo, el grupo alcoxi, el grupo alquilcarbonilo, el grupo alcoxycarbonilo, el átomo de halógeno, el grupo aralquilo, el grupo aralcoxi, el grupo ariloxi y el grupo arilo son los mismos que los explicados para los anteriores R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>.

5 Los ejemplos preferidos del grupo alcoxialquilo anterior incluyen un grupo metoximetilo, un grupo metoxietilo, un grupo metoxi-n-propilo, un grupo metoxi-n-butilo, un grupo etoxietilo y un grupo n-propoxipropilo.

10 R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup>, junto con el átomo de carbono de la posición 13 unido a los mismos, pueden formar un anillo de hidrocarburo alifático que tiene de 3 a 20 átomos de carbono de miembro de anillo, un anillo policíclico condensado que tiene un anillo de hidrocarburo alifático, un anillo de hidrocarburo aromático o un anillo heterocíclico aromático condensado al anillo de hidrocarburo alifático anterior, un anillo heterocíclico que tiene de 3 a 20 átomos de miembro de anillo, o un anillo policíclico condensado que tiene un anillo de hidrocarburo aromático o un anillo heterocíclico aromático condensado al anillo heterocíclico anterior.

Los ejemplos del anillo de hidrocarburo alifático anterior incluyen un anillo de ciclopentano, un anillo de ciclohexano, un anillo de ciclooctano, un anillo de cicloheptano, un anillo de norbornano, un anillo de biclicnonano y un anillo de adamantano.

15 Los ejemplos del anillo policíclico condensado anterior que tiene un anillo de hidrocarburo alifático, un anillo de hidrocarburo aromático o un anillo heterocíclico aromático condensado al anillo de hidrocarburo alifático anterior incluyen un anillo de flúor y un anillo de fenantreno.

Los ejemplos del anillo heterocíclico anterior incluyen un anillo de tiofeno, un anillo de furano y un anillo de piridina.

20 Los ejemplos del anillo policíclico condensado anterior que tiene un anillo de hidrocarburo aromático o un anillo heterocíclico aromático condensado al anillo heterocíclico anterior incluyen un anillo de fenilfurano y un anillo de bifeniltiofeno.

(particularmente preferidos R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup>>

25 En la presente invención, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> son preferentemente grupos hidroxilo, grupos alquilo, grupos alcoxi o grupos que forman un anillo junto con el átomo de carbono de la posición 13 unido al mismo. Un ejemplo preferido del grupo alquilo es un grupo metilo, y un ejemplo preferido del grupo alcoxi es un grupo metoxi. Para reducir la coloración inicial por termocromismo y aumentar la velocidad de decoloración mientras se conserva la característica de doble pico alto, de entre los sustituyentes preferidos anteriores, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> son preferentemente grupos que forman un anillo junto con el átomo de carbono de la posición 13 unido a los mismos. Son más preferentemente el anillo de hidrocarburo alifático anterior o el anillo policíclico condensado que tiene un anillo de hidrocarburo aromático o un anillo heterocíclico aromático condensado al anillo de hidrocarburo alifático anterior porque la velocidad de decoloración en particular se vuelve alta. Son particularmente preferidos grupos que forman el anillo de hidrocarburo alifático anterior porque se reduce la coloración inicial por termocromismo.

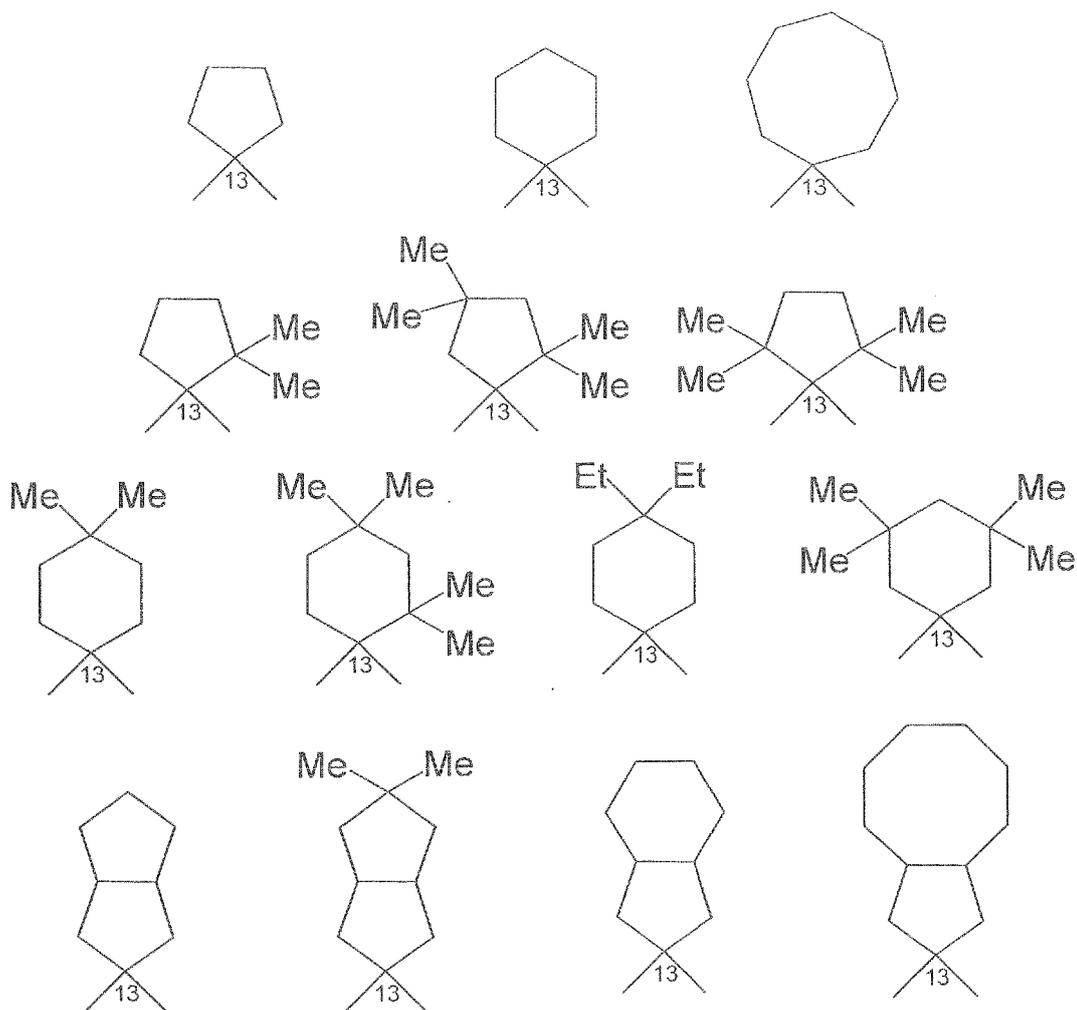
30

35 El anillo de hidrocarburo alifático formado por R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> es particularmente preferentemente un anillo de hidrocarburo alifático no sustituido o un anillo de hidrocarburo alifático que tiene al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo aralquilo, un grupo arilo y un átomo de halógeno. El grupo alquilo, el grupo haloalquilo, el grupo cicloalquilo, el grupo alcoxi, el grupo amino, el grupo aralquilo, el grupo arilo y el átomo de halógeno son iguales que los explicados para R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>.

40 Los ejemplos más preferidos de R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> incluyen anillos monocíclicos tales como anillo de ciclohexano, anillo de ciclooctano y anillo de cicloheptano, anillos biciclo tales como anillo de norbornano, anillo de biciclo[3,2,1]octano, anillo de biciclo[4,2,0]octano, anillo de biciclo[3,3,0]octano, anillo de biciclo[3,3,1]nonano, anillo de biciclo[4,3,0]nonano y anillo de biciclo[6,3,0]undecano, anillos triciclo tales como anillo de adamantano, y anillos obtenidos sustituyendo estos anillos por al menos un grupo alquilo inferior que tiene 4 o menos átomos de carbono tal como un grupo metilo. De estos, los anillos monocíclicos o los anillos biciclo son particularmente preferidos porque la coloración inicial por termocromismo se reduce mientras se conservan la característica de doble pico alto y la alta velocidad de decoloración.

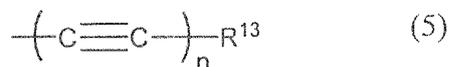
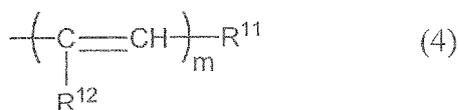
45

50 En la presente invención, los ejemplos típicos mucho más preferidos del anillo monocíclico y el anillo bicíclico formados por la unión de R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> incluyen anillos representados por las siguientes fórmulas. En las siguientes fórmulas, el átomo de carbono representado por 13 es el átomo de carbono de la posición 13. Me y Et se refieren a un grupo metilo y un grupo etilo, respectivamente.



5 <R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup>>

Cada uno de R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> es independientemente un grupo representado por la siguiente fórmula (4), un grupo representado por la siguiente fórmula (5), un grupo arilo, un grupo heteroarilo o un grupo alquilo.



10 R<sup>11</sup> en la fórmula (4) anterior es un grupo arilo o un grupo heteroarilo. Los ejemplos del grupo arilo son los mismos que los explicados para R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>. El grupo heteroarilo es preferentemente un grupo heteroarilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo heteroarilo incluyen un grupo tienilo, grupo furilo, grupo pirrolilo, grupo piridilo, grupo benzotienilo, grupo benzofurilo y un grupo benzopirrolilo.

15 R<sup>12</sup> es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un átomo de halógeno. Los ejemplos preferidos del grupo alquilo incluyen grupo metilo, grupo etilo y grupo propilo. Los ejemplos del átomo de halógeno incluyen átomo de flúor, átomo de cloro, átomo de bromo y átomo de yodo.

"m" es un número entero de 1 a 3. "m" es preferentemente 1 desde el punto de vista de la adquisición de materiales de partida.

20 Los ejemplos preferidos del grupo representado por la fórmula (4) anterior incluyen el grupo fenil-etenoilo, grupo (4-(N,N-dimetilamino)fenil)-etenilo, grupo (4-morfolinofenil)-etenilo, grupo (4-piperidinofenil)-etenilo, grupo (4-

metoxifenil)-etenilo, grupo (2-metoxifenil)-etenilo, grupo fenil-1-metiletlenilo, grupo (4-metoxifenil)-1-metiletlenilo, grupo fenil-1-fluoroetenilo, grupo (4-(N,N-dimetilamino)fenil)-1-fluoroetenilo, grupo 2-tieniletlenilo, grupo 2-furil-etenilo, grupo 2-(N-metil)pirrolinil-etenilo, grupo 2-benzotienil-etenilo, grupo 2-benzofuranil-etenilo y grupo 2-(N-metil)indolil-etenilo.

- 5 En la fórmula (5) anterior, R<sup>13</sup> es un grupo arilo o un grupo heteroarilo. Estos grupos se consideran iguales que los de R<sup>11</sup>. "n" es un número entero de 1 a 3. Desde el punto de vista de la facilidad de adquisición de materiales de partida, "n" es preferentemente 1.

Los ejemplos preferidos del grupo representado por la fórmula (5) anterior incluyen un grupo fenil-etenilo, grupo (4-(N,N-dimetilamino)fenil)-etenilo, grupo (4-morfolinofenil)-etenilo, grupo (4-piperidinofenil)-etenilo, grupo (4-metoxifenil)-etenilo, grupo (4-metilfenil)-etenilo, grupo (2-metoxifenil)-etenilo, grupo 2-tienil-etenilo, grupo 2-furil-etenilo, grupo 2-(N-metil)pirrolinil-etenilo, grupo 2-benzotienil-etenilo, grupo 2-benzofuranil-etenilo y grupo 2-(N-metil)indolil-etenilo,

Los ejemplos del grupo arilo, el grupo heteroarilo y el grupo alquilo representados por R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> son los mismos que los explicados para R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>, y R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup>.

R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> pueden formar un anillo de hidrocarburo alifático junto con el átomo de carbono unido a los mismos.

- 15 Los ejemplos preferidos del anillo de hidrocarburo alifático incluyen anillo de adamantano, anillo de biclonoano, anillo de norbornano y anillo de fluoreno.

Para que el compuesto de cromeno de fórmula (2) anterior muestre excelentes propiedades fotocromáticas (característica de doble pico y velocidad de decoloración), deseablemente, al menos uno, preferentemente tanto R<sup>9</sup> como R<sup>10</sup> son grupos arilo o grupos heteroarilo. Particularmente preferentemente, al menos uno, preferentemente tanto R<sup>9</sup> como R<sup>10</sup> son cada uno cualquiera de los siguientes grupos (iv) a (vii):

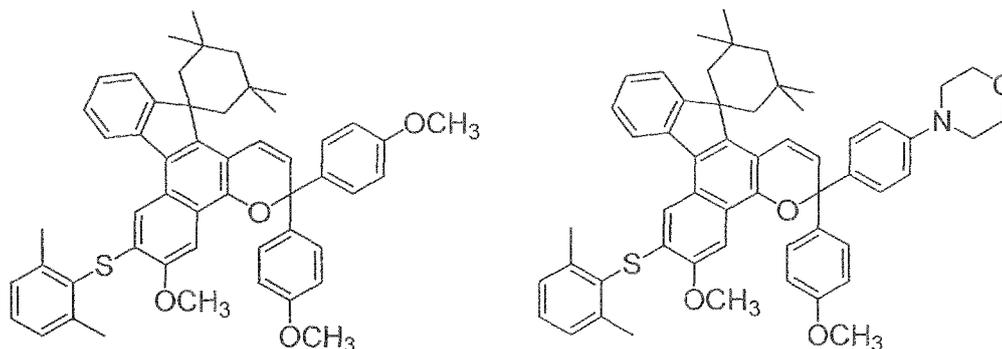
- (iv) un grupo arilo o un grupo heteroarilo que tiene un grupo alquilo o un grupo alcoxi como sustituyente;  
 (v) un grupo arilo o un grupo heteroarilo que tiene un grupo amino como sustituyente;  
 (vi) un grupo arilo o un grupo heteroarilo que tiene un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno como un heteroátomo de miembro de anillo y está unido a un grupo arilo o grupo heteroarilo a través del átomo de nitrógeno como sustituyente; y  
 (vii) un grupo arilo o un grupo heteroarilo que tiene un grupo heterocíclico condensado obtenido condensando un anillo de hidrocarburo aromático o un anillo heterocíclico aromático al grupo heterocíclico en (vi) como sustituyente.

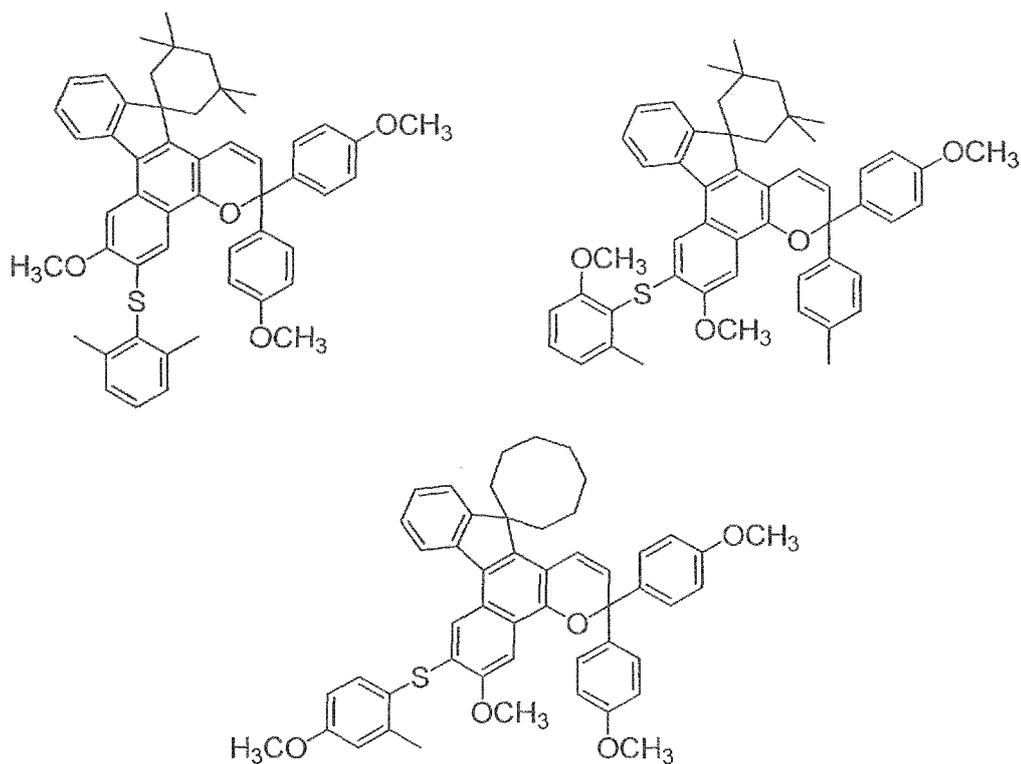
La posición del sustituyente que sustituye el grupo arilo en (iv) a (vii) y el número total de sustituyentes no se limitan particularmente. Con el fin de obtener excelentes propiedades fotocromáticas, cuando el grupo arilo es un grupo fenilo, la posición de sustitución es preferentemente la posición 3 o la posición 4, y el número de sustituyentes es preferentemente 1. Los ejemplos preferidos de este grupo arilo incluyen un grupo 4-metilfenilo, grupo 4-metoxifenilo, grupo 3,4-dimetoxifenilo, grupo 4-n-propoxifenilo, grupo 4-(N,N-dimetilamino)fenilo, grupo 4-(N,N-dietilamino)fenilo, grupo 4-(N,N-difenilamino)fenilo, grupo 4-morfolinofenilo, grupo 4-piperidinofenilo, grupo 3-(N,N-dimetilamino)fenilo y grupo 4-(2,6-dimetilpiperidino)fenilo.

La posición del sustituyente que sustituye el grupo heteroarilo en (iv) a (vii) y el número total de sustituyentes no se limitan particularmente. El número de los sustituyentes es preferentemente 1. Los ejemplos preferidos del grupo heteroarilo incluyen grupos 4-metoxitienilo, grupo 4-(N,N-dimetilamino)tienilo, grupo 4-metilfurilo, grupo 4-(N,N-dietilamino)furilo, grupo 4-(N,N-difenilamino)tienilo, grupo 4-morfolinopirrolinilo, grupo 6-piperidinobenzotienilo y grupo 6-(N,N-dimetilamino)benzofuranilo.

<Compuesto de cromeno particularmente preferido>

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





(Identificación del compuesto de cromeno)

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

10 (1) Cuando se mide el espectro de resonancia magnética nuclear de protones (RMN  $^1\text{H}$ ) del compuesto de cromeno, los picos basados en un protón aromático y un protón alqueno aparecen en  $\delta$  de aproximadamente 5,5 a 9,0 ppm y picos basados en los protones de un grupo alquilo y un grupo alqueno aparecen en  $\delta$  de aproximadamente 0,5 a 4,5 ppm. Comparando estas intensidades espectrales relativamente, se puede conocer el número de protones de enlaces.

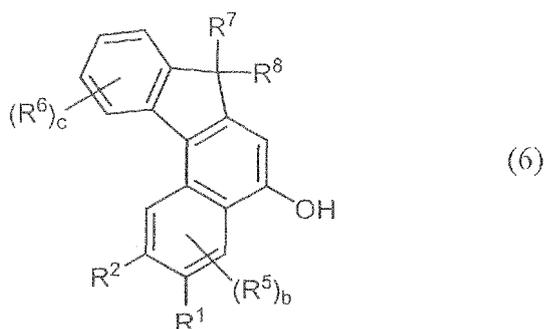
(2) La composición de un producto correspondiente se puede determinar por análisis elemental.

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

<Producción de compuesto de cromeno>

20 El procedimiento para producir el compuesto de cromeno de la presente invención no está particularmente limitado y puede ser cualquier procedimiento de síntesis. Por ejemplo, el compuesto de cromeno representado por la fórmula (1) anterior puede producirse ventajosamente mediante el siguiente procedimiento.

Es decir, el compuesto de cromeno de la presente invención puede producirse ventajosamente haciendo reaccionar un compuesto de naftol representado por la siguiente fórmula (6) con un compuesto de alcohol propargílico representado por la siguiente fórmula (7) en presencia de un catalizador ácido.



En la fórmula anterior, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, "b" y "c" son como se definen en la fórmula (3) anterior.

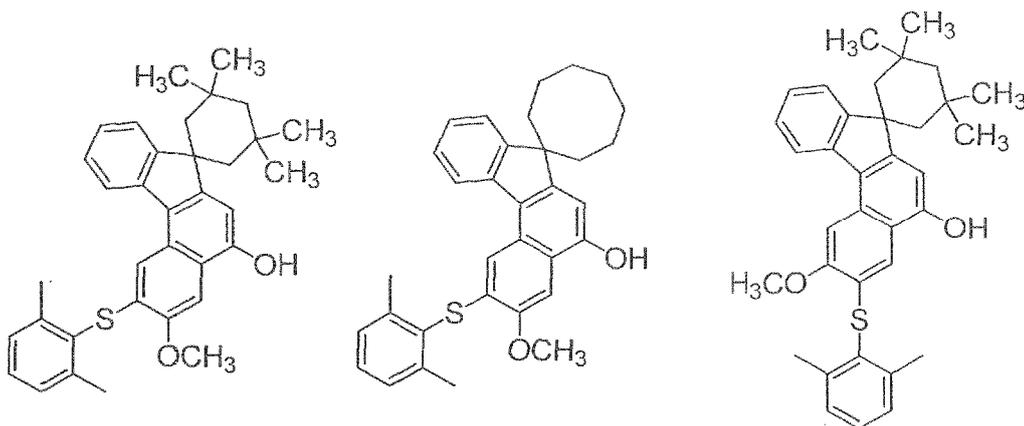


En la fórmula anterior, R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> son como se definen en la fórmula (3) anterior.

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

- 15 El compuesto de naftol representado por la fórmula (6) anterior se proporciona como un nuevo compuesto por la presente invención. En la fórmula (6), R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, "b" y "c" son como se definen en la fórmula (3) anterior. Por lo tanto, debe entenderse que la explicación anterior de fórmula (3) se aplica directamente a estos grupos y partes.

En la presente invención, los ejemplos preferidos del compuesto de naftol representado por la fórmula (6) incluyen los siguientes compuestos.

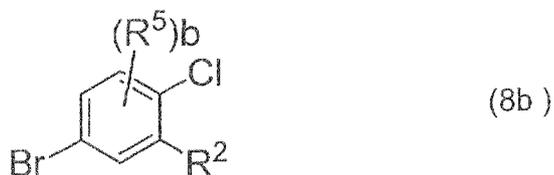
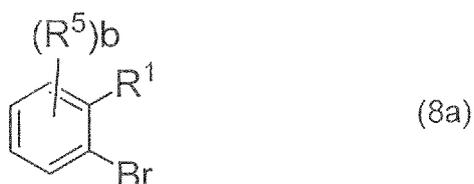


- 20 El compuesto de naftol puede sintetizarse de acuerdo con los procedimientos de reacción descritos en documentos de investigación tales como Journal of Organic Chemistry 69(10)3282-3293; 2004, Synthetic Communications 23(16)2241-2249 (1993) y el documento WO01/60881.

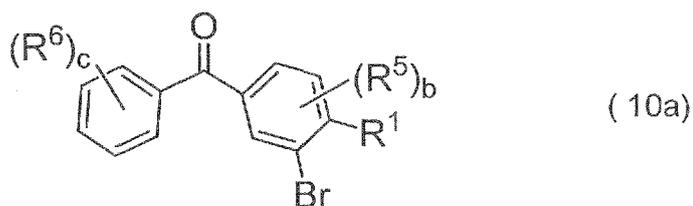
(Procedimiento para la síntesis de compuesto de naftol)

- 25 Aunque el procedimiento para sintetizar el compuesto de naftol representado por la fórmula (6) anterior no está particularmente limitado, puede sintetizarse como se indica a continuación, por ejemplo.

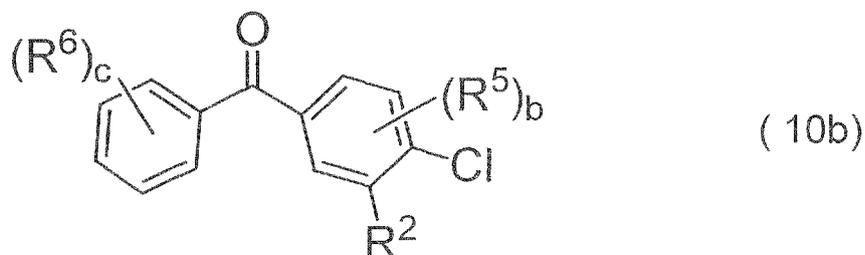
En primer lugar, los compuestos de benceno representados por las siguientes fórmulas (8a) y (8b) se pueden adquirir como productos comerciales (R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>5</sup> y "b" son como se definen en la fórmula (3) anterior).



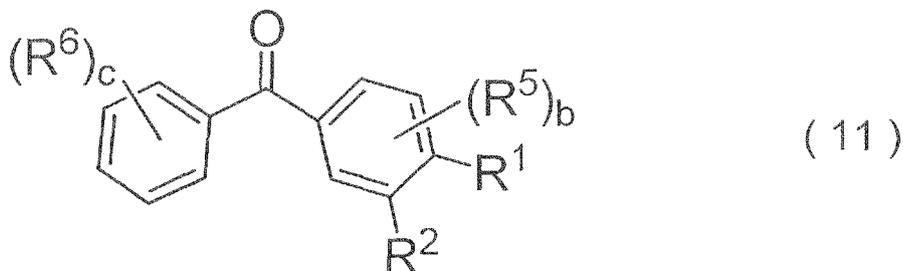
El compuesto (8a) y el cloruro de ácido de la siguiente fórmula (9) se hacen reaccionar entre sí para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (10a).



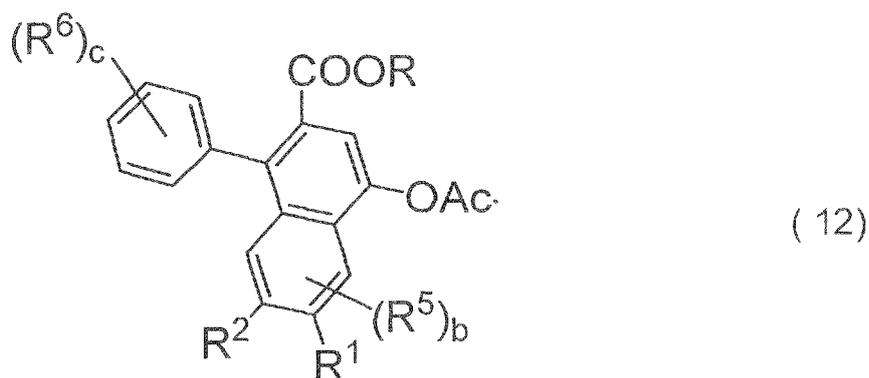
Se prepara un reactivo de Grignard a partir del compuesto (8b) y se hace reaccionar con el cloruro de ácido de fórmula (9) anterior para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (10b).



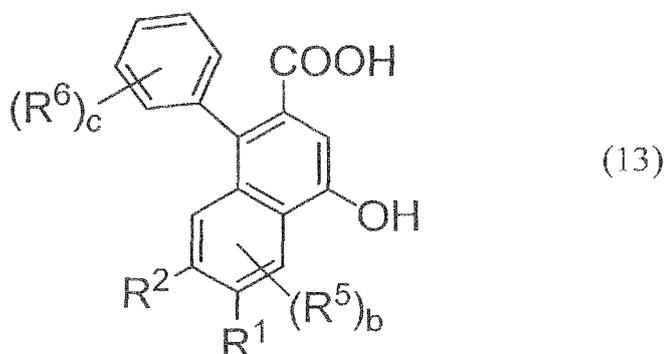
10 El átomo de bromo de fórmula (10a) y el átomo de cloro de fórmula (10b) se convierten en los R<sup>2</sup> y R<sup>1</sup> deseados usando una reacción de acoplamiento cruzado de Buchwald-Hartwig para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (11).



15 El compuesto (11) anterior se somete a una reacción de Stobbe y a una reacción de ciclación para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (12).

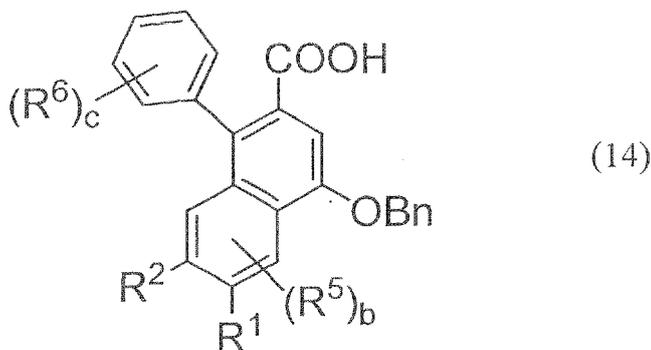


En el compuesto de fórmula (12), R es un grupo obtenido a partir de un compuesto de diéster usado en la reacción de Stobbe. Después, el compuesto (12) se hidroliza usando un álcali o un ácido para obtener un ácido carboxílico representado por la siguiente fórmula (13).



5

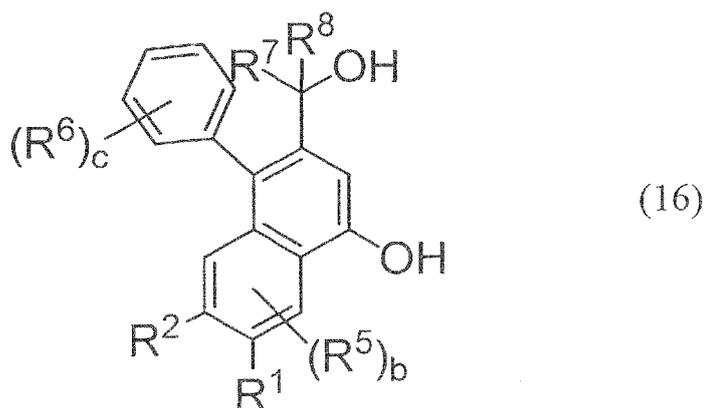
Este ácido carboxílico se bencila utilizando una base tal como carbonato de potasio y cloruro de bencilo y luego se hidroliza usando un álcali o ácido para obtener un ácido carboxílico protegido con bencilo representado por la siguiente fórmula (14).



10 En la fórmula anterior, Bn significa un grupo bencilo. Este ácido carboxílico protegido con bencilo se convierte en una amina mediante un procedimiento tal como el transposición de Curtius, transposición de Hofmann o transposición de Lossen, y se prepara una sal diazonio a partir de la amina. Esta sal de diazonio se convierte en un bromuro a través de una reacción de Sandmeyer o similar, y el bromuro obtenido se hace reaccionar con magnesio o litio para preparar un reactivo metálico orgánico. Este reactivo metálico orgánico se hace reaccionar con una cetona representada por la siguiente fórmula (15) de -10 a 70 °C en un disolvente orgánico durante 10 minutos a 4 horas para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (16).



En la fórmula anterior, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> son como se definen en la fórmula (3) anterior.



El compuesto (16) se hace reaccionar de 10 a 120 °C durante 10 minutos a 2 horas bajo una condición de neutra a ácida para espironizar un alcohol, haciendo de este modo posible sintetizar el compuesto de naftol de fórmula (6) anterior de interés. En la reacción anterior, la relación de reacción del reactivo metálico orgánico anterior con respecto a la cetona representada por la fórmula (15) anterior se selecciona de entre un amplio intervalo, preferentemente de 1:10 a 10:1 (relación molar). La temperatura de reacción es preferentemente de -10 a 70 °C. Un disolvente orgánico aprótico, tal como, éter dietílico, tetrahidrofurano, benceno o tolueno se usa preferentemente como disolvente. La espironización del alcohol en una condición neutra a ácida se lleva a cabo preferentemente usando un catalizador ácido, tal como, ácido acético, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido bencenosulfónico, ácido p-toluenosulfónico o alúmina ácida. Este catalizador ácido se usa preferentemente en una cantidad de 0,1 a 10 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del alcohol. Para esta espironización, se usa un disolvente, tal como, tetrahidrofurano, benceno o tolueno.

El compuesto de alcohol propargílico representado por la fórmula (7) anterior puede sintetizarse por diversos procedimientos. Por ejemplo, puede sintetizarse fácilmente haciendo reaccionar un compuesto de cetona con un compuesto correspondiente a la fórmula (7) anterior con un compuesto de acetileno de metal, tal como, acetiluro de litio.

El compuesto de cromeno de la presente invención que se sintetiza como se ha descrito anteriormente, se disuelve bien en un disolvente orgánico de uso general tal como tolueno, cloroformo o tetrahidrofurano. Cuando el compuesto de cromeno representado por la fórmula (1) anterior se disuelve en un disolvente de este tipo, la solución obtenida es generalmente casi acromática y transparente y tiene una excelente función fotocromática que desarrolla un color rápidamente tras la exposición a la luz solar o la radiación ultravioleta y vuelve de forma reversible a su estado acromático original rápidamente bloqueando la luz.

(Combinación con otro compuesto fotocromático >

Aunque el compuesto de cromeno de la presente invención desarrolla un color de un tinte neutro por sí mismo, puede usarse en combinación con otro compuesto fotocromático para obtener diversos colores requeridos como lente fotocromática. Se puede usar cualquier compuesto conocido como el compuesto fotocromático para su combinación. Los ejemplos del compuesto fotocromático incluyen fulgida, fulgimida, espirooxazina y cromeno. De estos, un compuesto de cromeno es particularmente preferido porque puede mantener un color uniforme en el momento del desarrollo del color y la decoloración, puede suprimir una desviación de color en el momento del desarrollo del color debido al deterioro de las propiedades fotocromáticas y además puede reducir la coloración inicial.

Es decir, combinando el compuesto de cromeno de la presente invención con otro compuesto de cromeno que tenga alta sensibilidad de desarrollo del color, alta velocidad de decoloración y poca coloración inicial como el compuesto de cromeno anterior, se puede obtener una composición fotocromática que mantiene un color uniforme en el momento del desarrollo del color y la decoloración y proporciona una alta transparencia.

Para obtener una composición fotocromática que comprende el compuesto de cromeno de la presente invención y otro compuesto de cromeno, la relación de estos compuestos de cromeno se determina adecuadamente de acuerdo con un color deseado. La cantidad del compuesto de cromeno de la presente invención u otro compuesto de cromeno es preferentemente de 0,001 a 10 partes en masa basado en 100 partes en masa del total de todos los monómeros polimerizables. Dicho más específicamente, en el caso de una película fina tal como una película de revestimiento (por ejemplo, una película fina que tiene un espesor de aproximadamente 100 μm), se debe llevar a cabo el control del color usando de 0,001 a 5,0 partes en masa del compuesto de cromeno de la presente invención y de 0,001 a 5,0 partes en masa de otro compuesto de cromeno basado en 100 partes en masa de la película de revestimiento o el total de todos los monómeros polimerizables que proporcionan la película de revestimiento. En el caso de un material curado espeso (por ejemplo, un material curado que tiene un espesor de 1 mm o más), el control del color se debe llevar a cabo usando 0,001 a 0,5 partes en masa del compuesto de cromeno de la presente invención y de 0,001 a 0,5 partes en masa de otro compuesto de cromeno basado en 100 partes en masa del material curado

espeso o el total de todos los monómeros polimerizables que proporcionan el material curado espeso.

(Estabilizador para su combinación)

Aunque el compuesto de cromeno de la presente invención tiene una alta durabilidad tal cual, su durabilidad se puede mejorar adicionalmente utilizando el siguiente absorbente ultravioleta, estabilizador óptico o antioxidante. Como el absorbente ultravioleta se pueden utilizar absorbentes de ultravioleta conocidos, tales como compuestos basados en benzofenona, compuestos basados en benzotriazol, compuestos a base de cianoacrilato, compuestos a base de triazina y compuestos a base de benzoato de metilo. Los compuestos a base de cianoacrilato y los compuestos basados en benzofenona son particularmente preferidos. El estabilizador ultravioleta anterior se usa preferentemente en una cantidad de 0,001 a 5 partes en masa basado en 100 partes en masa del total de todos los monómeros polimerizables incluyendo el compuesto de cromeno de la presente invención. Se pueden usar aminas impedidas conocidas como estabilizante óptico, y se pueden usar fenoles impedidos conocidos como antioxidante. El estabilizador óptico anterior y el antioxidante anterior se utilizan cada uno preferentemente en una cantidad de 0,01 a 10 partes en masa basado en 100 partes en masa del total de todos los monómeros polimerizables incluyendo el compuesto de cromeno de la presente invención.

(Uso del compuesto de cromeno)

El compuesto de cromeno de la presente invención muestra las mismas propiedades fotocromicas incluso en una matriz sólida polimérica. La matriz sólida de polímero diana no está particularmente limitada si el compuesto de cromeno de la presente invención puede ser uniformemente dispersado en la misma, y los ejemplos de la matriz polimérica ópticamente preferida incluyen resinas termoplásticas tales como poliácrilato de metilo, poliácrilato de etilo, polimetacrilato de metilo, polimetacrilato de etilo, poliestireno, poliácridonitrilo, alcohol polivinílico, poliácridamida, poli(2-hidroxietilmetacrilato), polidimetilsiloxano y policarbonato.

También se puede usar una resina termoestable obtenida polimerizando un monómero polifuncional polimerizable por radicales como la matriz polimérica anterior. Los ejemplos del monómero polifuncional polimerizable por radicales incluyen ésteres de ácidos poliacrílicos y ésteres de ácidos polimetacrílicos, tales como diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, bisglicidil metacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de bisfenol A, 2,2-bis(4-metacrililoioxietoxifenil)propano y 2,2-bis(3,5-dibromo-4-metacrililoioxietoxifenil)propano; compuestos polialilo tales como ftalato de dialilo, tereftalato de dialilo, isoftalato de dialilo, tartarato de dialilo, epoxisuccinato de dialilo, fumarato de dialilo, clorendato de dialilo, hexaftalato de dialilo, carbonato de dialilo, diglicol carbonato de alilo y carbonato de trimetilolpropano trialilo; ésteres de ácido polioacrílico y ésteres del ácido politiometracrilico tales como 1,2-bis(metacrililoitio)etano, bis(2-acrililoitio)éter y 1,4-bis(metacrililoitio)metil)benceno; ésteres de ácido acrílico y ésteres de ácido metacrílico tales como acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, metacrilato de  $\beta$ -metilglicidilo, bisfenol A-monoglicidil éter-metacrilato, metacrilato de 4-glicidilo, metacrilato de 3-(glicidil-2-oxietoxi)-2-hidroxiopropilo, acrilato de 3-(glicidiloxi-1-isopropiloxi)-2-hidroxiopropilo y acrilato de 3-glicidiloxi-2-hidroxiopropilo; y divinil benceno.

También se pueden usar copolímeros obtenidos copolimerizando los monómeros polifuncionales polimerizables por radicales descritos anteriormente con monómeros monofuncionales polimerizables por radicales como la matriz polimérica anterior. Los monómeros monofuncionales polimerizables por radicales incluyen ácidos carboxílicos insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico y anhídrido maleico; ésteres de ácido acrílico y ésteres de ácido metacrílico tales como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de fenilo y metacrilato de 2-hidroxietilo; ésteres de fumarato tales como fumarato de dietilo y fumarato de difenilo; ésteres de ácido tioacrílico y ésteres de ácido tiometacrílico tales como tioacrilato de metilo, tioacrilato de bencilo y tiometacrilato de bencilo; y compuestos vinílicos tales como estireno, cloroestireno, metil estireno, vinil naftaleno, dímero de  $\alpha$ -metilestireno y bromoestireno.

Como procedimiento de dispersión del compuesto de cromeno de la presente invención en la matriz sólida polimérica anterior, pueden emplearse procedimientos conocidos per se. Los procedimientos incluyen uno en el que la resina termoplástica anterior y el compuesto de cromeno se amasan juntos mientras se funden para dispersar el compuesto de cromeno en la resina, uno en el que el compuesto de cromeno se disuelve en los monómeros polimerizables anteriores y luego se añade un catalizador de polimerización para polimerizar los monómeros polimerizables mediante calor o luz para dispersar el compuesto de cromeno en la resina, y uno en el que las superficies de la resina termoplástica anterior y la resina termoestable anterior se tiñen con el compuesto de cromeno para dispersar el compuesto de cromeno en las resinas.

El compuesto de cromeno de la presente invención puede utilizarse ampliamente como material fotocromico para su uso, por ejemplo, en materiales de registro como sustitutos de materiales fotosensibles de haluro de plata, materiales de copia, impresión de materiales fotosensibles, materiales de registro para tubos de rayos catódicos, materiales fotosensibles para láseres y materiales fotosensibles para holografía. Un material fotocromico que comprende el compuesto de cromeno de la presente invención también se puede usar como material de lente fotocromica, material de filtro óptico, material de presentación o material para actinómetros y ornamentos.

Por ejemplo, cuando el compuesto de cromeno de la presente invención se utiliza en una lente fotocromica, su

procedimiento de producción no está particularmente limitado mientras se obtenga un rendimiento uniforme de control de la luz. Los ejemplos del procedimiento incluyen uno en el que una película polimérica que contiene el material fotocromático de la presente invención uniformemente dispersa en el mismo se intercala entre lentes, uno en el que el compuesto de cromeno de la presente invención se dispersa en los monómeros polimerizables anteriores y los monómeros polimerizables se polimerizan por una técnica predeterminada, y uno en el que el compuesto de cromeno de la presente invención se disuelve en, por ejemplo, aceite de silicona, la solución resultante se impregna en la superficie de una lente a 150 a 200 °C durante 10 a 60 minutos, y la superficie se recubre adicionalmente con una sustancia curable para obtener una lente fotocromática. Además, también se puede emplear un procedimiento en el que la anterior película de polímero se forma sobre la superficie de una lente y la superficie se recubre con una sustancia curable para obtener una lente fotocromática.

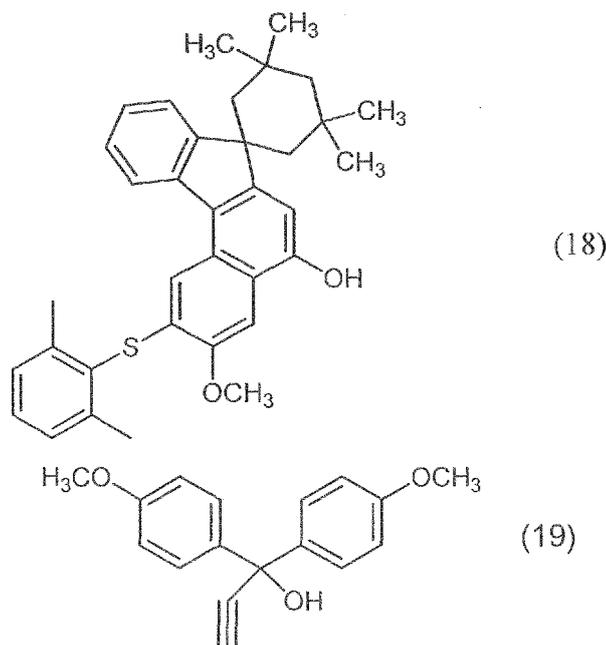
Además, también se puede fabricar una lente fotocromática aplicando un agente de recubrimiento compuesto de una composición curable fotocromática que comprende el compuesto de cromeno de la presente invención a la superficie de un sustrato de lente y curando la película de revestimiento. En este punto, el sustrato de la lente se puede someter a un tratamiento de superficie con una solución alcalina o un tratamiento con plasma de antemano, y puede aplicarse adicionalmente una imprimación para mejorar la adhesión entre el sustrato y la película de revestimiento realizando o no el tratamiento superficial anterior.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan con el fin de ilustrar adicionalmente la presente invención, pero de ninguna manera deben tomarse como limitantes.

#### 20 **Ejemplo 1 (síntesis del compuesto de cromeno)**

Se disolvieron 1,0 g (1,9 mmol) del siguiente compuesto de naftol (18) y 0,80 g (3,0 mmol) del siguiente compuesto de alcohol propargílico (19) en 70 ml de tolueno, se añadieron además 0,022 g de ácido p-toluenosulfónico a la solución resultante, y la mezcla obtenida se agitó a la temperatura de reflujo con calentamiento durante 1 hora.



Después de una reacción, el disolvente se retiró, y el producto obtenido se purificó sobre gel de sílice por cromatografía para obtener 1,1 g de un producto en polvo de color blanco. El rendimiento fue del 75 %.

Los valores de análisis elemental de este producto fueron un 80,72 % de C, un 6,80 % de H y un 4,13 % de S que fueron casi iguales a los valores calculados de  $C_{52}H_{52}O_4S$  (C: 80,79 %, H: 6,78 %, S: 4,15 %).

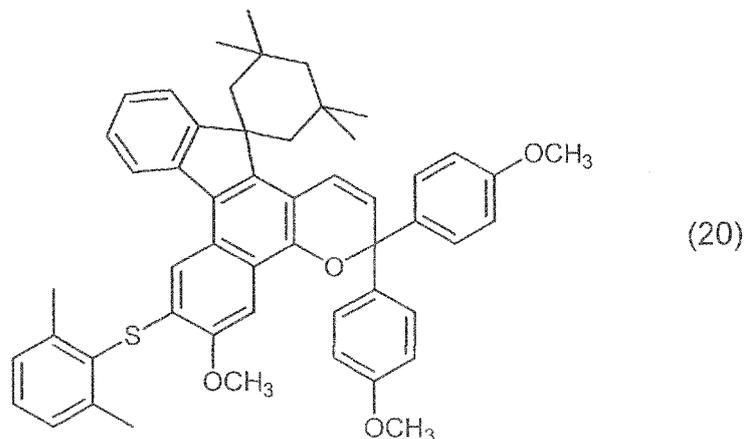
30 Cuando se midió el espectro de resonancia magnética nuclear de protón del producto, se mostraron picos de 24H basándose en el protón de metilo y el protón de metileno de un anillo de tetrametilciclohexano y el metilo de la posición orto de un anillo de tifenilo a una  $\delta$  de aproximadamente 1,0 a 3,0 ppm, un pico de 9H basado en el protón de metilo de un grupo metoxi a  $\delta$  de aproximadamente 2,3 a 4,0 ppm y picos de 19H basados en un protón aromático y un protón de alqueno a  $\delta$  de aproximadamente 5,6 a 9,0 ppm.

35 Además, cuando se midió el espectro de resonancia magnética nuclear  $^{13}C$ , mostró un pico basado en el carbono de un anillo aromático en  $\delta$  de aproximadamente 110 a 160 ppm, un pico basado en el carbono de un alqueno en  $\delta$  de

aproximadamente 80 a 140 ppm y un pico basado en el carbono de un alquilo en  $\delta$  de aproximadamente 20 a 60 ppm.

Se confirmó a partir de los anteriores resultados que el producto aislado era un compuesto de cromeno representado por la siguiente fórmula (20).

- 5 El compuesto de cromeno representado por la fórmula (20) se designa como compuesto N.º 1.



#### Ejemplos 2 a 8 (síntesis de compuestos de cromeno)

10 Los compuestos de cromeno mostrados en las Tablas 3, 4 y 5 (Ejemplos 2 a 8) se sintetizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. Cuando las estructuras de los productos obtenidos se analizaron usando los mismos medios que confirman la estructura que en el Ejemplo 1, se confirmó que eran los compuestos representados por las fórmulas estructurales mostradas en las Tablas 3, 4 y 5. La Tabla 6 muestra los valores de análisis elemental, valores calculados obtenidos a partir de las fórmulas estructurales y espectros de RMN  $^1\text{H}$  característico de estos compuestos.

15

Tabla 3

Ejemplo N.º	Compuesto n.º	Materias primas		Producto (compuesto de cromeno)	rendimiento (%)
		Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
2	N.º 2				70
3	N.º 3				62
4	N.º 4				73

Tabla 4

Ejemplo N.º	Compuesto n.º	Materias primas		Producto (compuesto de cromeno)	rendimiento (%)
		Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
5	N.º 5				72
6	N.º 6				72

Tabla 5

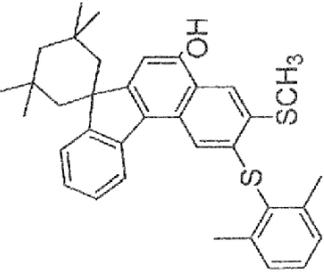
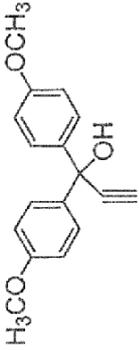
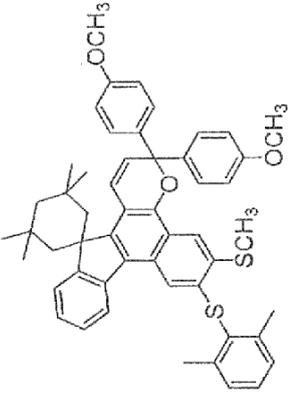
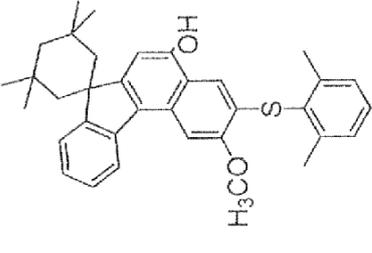
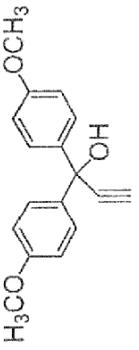
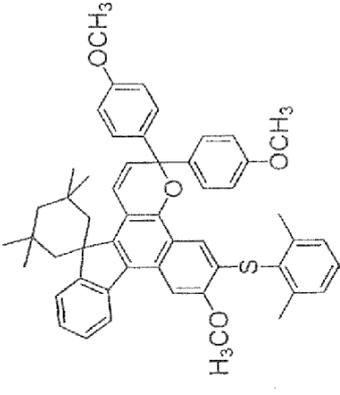
Ejemplo N.º	Compuesto n.º	Materias primas		Producto (compuesto de cromeno)	rendimiento (%)
		Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
7	N.º 7				75
8	N.º 8				72

Tabla 6

Ejemplo N.º	Compuesto n.º	Valores experimentales				Valores calculados				RMN 1H (ppm)
		C	H	N	S	C	H	N	S	
1	N.º 1	80,79	6,78		4,15	80,45	6,63		4,29	$\delta$ 5,5-9,0 19H $\delta$ 0,5-4,5 33H
2	N.º 2	79,85	5,96		4,74	79,51	6,02		4,79	$\delta$ 5,5-9,0 19H $\delta$ 0,5-4,5 21H
3	N.º 3	79,21	6,08		4,40	79,00	5,95		4,30	$\delta$ 5,5-9,0 19H $\delta$ 0,5-4,5 25H
4	N.º 4	79,00	6,49		4,30	78,92	6,36		4,21	$\delta$ 5,5-9,0 19H $\delta$ 0,5-4,5 29H
5	N.º 5	79,77	6,93	1,69	3,88	79,77	6,94	1,69	3,87	$\delta$ 5,5-9,0 19H $\delta$ 0,5-4,5 38H
6	N.º 6	80,75	6,92		4,24	80,79	6,78		4,15	$\delta$ 5,5-9,0 19H $\delta$ 0,5-4,5 30H
7	N.º 7	79,15	6,64		8,13	79,01	6,63		8,10	$\delta$ 5,5-9,0 19H $\delta$ 0,5-4,5 33H
8	N.º 8	80,79	6,78		4,15	80,66	6,75		4,21	$\delta$ 5,5-9,0 19H $\delta$ 0,5-4,5 33H

Ej.: Ejemplo

### Ejemplos 9 a 16

(Evaluación de las propiedades físicas de las lentes plásticas fotocromicas fabricadas por procedimiento de revestimiento)

- 5 El compuesto de cromeno N.º 1 obtenido en el Ejemplo 1 anterior se mezcló con un iniciador de la fotopolimerización y monómeros polimerizables, la mezcla resultante se aplicó a la superficie de un sustrato de lente y se aplicó luz ultravioleta para polimerizar la película de revestimiento en la superficie del sustrato de la lente.

10 En cuanto a la composición fotocromica curable, se usó una mezcla de 50 partes en masa de 2,2-bis (4-metacrililoiloxipentaetoxifenil)propano, 10 partes en masa de diacrilato de polietilenglicol (peso molecular medio de 532), 10 partes en masa de trimetacrilato de trimetilolpropano, 10 partes en masa de hexaacrilato de oligómero de poliéster (EB-1830 de Daicel UCB Co., Ltd.) y 10 partes en masa de metacrilato de glicidilo como monómeros polimerizables radicalmente. Después de añadir 1 parte en masa del compuesto de cromeno N.º 1 obtenido en el Ejemplo 1 y se mezclase completamente con 90 partes en masa de la mezcla de estos monómeros polimerizables por radicales, se añadieron 0,3 partes en masa de CGI1800 {una mezcla de 1-hidroxiciclohexilfenilcetona y óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetil-pentilfosfina (relación en peso de 3:1)} como iniciador de fotopolimerización, 5 partes en masa de bis (1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato de etilo y 3 partes en peso de etilenbis(oxietileno)bis[3-(5-terc-butil-4-hidroxi-m-tolil)propionato] como estabilizante, 7 partes en masa de  $\gamma$ -metacrililoiloxipropil trimetoxisilano como agente de acoplamiento de silano y 3 partes en masa de N-metildietanolamina y se mezclaron completamente con la mezcla anterior para obtener una composición fotocromica curable.

20 Posteriormente, se aplicaron aproximadamente 2 g de la composición fotocromica curable obtenida mediante el procedimiento anterior a la superficie de un sustrato de lente (CR39: lente de plástico de resina de alilo; índice de refracción de 1,50) usando el revestidor por centrifugación 1H-DX2 de MIKASA Co., Ltd. Esta lente revestida se irradió con luz de una lámpara de haluro metálico que tenía una salida de 120 mW/cm<sup>2</sup> en una atmósfera de gas nitrógeno durante 3 minutos para curar la composición fotocromica curable para fabricar un artículo óptico (lente de plástico fotocromico) que estaba cubierta con una película polimérica que contenía el (compuesto de cromeno dispersado en la misma (espesor de la película polimérica: 40  $\mu$ m).

25 Se evaluaron las siguientes propiedades fotocromicas de la lente de plástico fotocromico obtenida. Los resultados de evaluación obtenidos usando el compuesto de cromeno del Ejemplo 1 se muestran en la Tabla 7. Las evaluaciones siguientes se llevaron a cabo a una temperatura ambiente de 23 °C.

30 [1] Longitud máxima de absorción máxima ( $\lambda_{m\acute{a}x}$ ): Ésta es la longitud de onda máxima de absorción después del desarrollo del color obtenido por medio del espectrofotómetro (fotodetector multicanal instantáneo MCPD3000) de Otsuka Electronics Co., Ltd. y se utiliza como índice de color en el momento del desarrollo del color.

35 [2] Densidad óptica del color ( $A_0$ ): Esta es la diferencia entre la absorbancia  $\{\epsilon(120)\}$  después de 120 segundos de exposición a la longitud de onda máxima de absorción y la absorbancia  $\epsilon(0)$  sin exposición y utilizada como índice de color óptico densidad. Se puede decir que a medida que este valor se hace más grande, las propiedades fotocromicas son mejores.

40 [3] Característica de doble pico ( $A_Y/A_B$ ): Esta es la relación de la densidad óptica del color  $A_Y$ : valor de  $\lambda_{m\acute{a}x}$  a un intervalo de color amarillo (que tiene una longitud de onda de absorción máxima de 430 de 530 nm) y una densidad óptica de color ( $A_B$ : valor de  $\lambda_{m\acute{a}x}$ ) a un intervalo azul (que tiene una longitud de absorción máxima de

550 a 650 nm) y se usa como un índice de la característica de doble pico.

[4] Periodo medio de decoloración [ $\tau_{1/2}$  (s)]: Este es el tiempo requerido para la reducción de la absorbancia a la longitud de onda máxima de absorción de una muestra hasta 1/2 de  $\{\epsilon(120) - \epsilon(0)\}$  cuando la exposición se detiene después de 120 segundos de exposición y se utiliza como índice de velocidad de decoloración. A medida que este tiempo se hace más corto, la velocidad de decoloración se hace más alta.

[5] Fin de absorción  $\{\lambda_0\}$ : Después de que la lente de plástico fotocromico obtenida en las condiciones anteriores se utilice como muestra y se mantenga en la oscuridad durante un día, la transmitancia de luz ultravioleta (% de T) de 300 a 800 nm de la muestra se mide con un espectrofotómetro visible ultravioleta (UV-2550 de Shimadzu Corporation) a temperatura ambiente. Se dibuja una línea tangente sobre la curva de absorción de luz ultravioleta obtenida para asegurar que la transmitancia (% de T) de la curva de absorción de luz ultravioleta pasa un punto del 50 % para obtener una longitud de onda de absorción en la que la transmitancia (% de T) de la línea tangente se convierte en 0 como el extremo de absorción (extremo de absorción del espectro de luz ultravioleta) y se utiliza como índice de coloración inicial. Por ejemplo, en un artículo óptico tal como una lente de gafas, a medida que este valor se hace más pequeño, la coloración inicial se hace más débil y la transparencia bajo ninguna exposición se hace más alta.

[6] Tasa residual  $(A_{50}/A_0 \times 100)$ : Se realizó un ensayo de promoción del deterioro en la lente de plástico fotocromico obtenida utilizando el medidor de tiempo de xenón X25 de Suga Test Instruments Co., Ltd. durante 50 horas. A continuación, se evalúa la densidad óptica de color anterior antes y después del ensayo midiendo la densidad óptica de color ( $A_0$ ) antes del ensayo y la densidad óptica de color ( $A_{50}$ ) después del ensayo para obtener la relación  $(A_{50}/A_0)$  de estos valores como tasa residual que se utiliza como un índice de durabilidad de desarrollo del color. A medida que la tasa residual se hace más alta, la durabilidad del desarrollo del color se hace más alta.

[7] Ensayo de resistencia al calor ( $\Delta YI$  y derivación del color): Se realiza un ensayo de calentamiento en la lente de plástico fotocromico obtenida a 110 °C durante 12 horas para medir el índice de amarilleo y la derivación del color de la lente. Los procedimientos de medición se describen a continuación.

[7-1] Índice de amarilleo ( $\Delta YI$ ): Antes y después del ensayo de calentamiento se evalúa el índice de amarilleo ( $YI$ ) antes del desarrollo del color de la muestra de lente. El medidor de diferencia de color (SM-4) de Suga Test Instruments Co., Ltd. se utiliza para esta medición. Como la diferencia ( $\Delta YI = YI_{\text{después}} - YI_{\text{antes}}$ ) entre  $YI$  ( $YI_{\text{después}}$ ) después del ensayo e  $YI$  ( $YI_{\text{antes}}$ ) antes del ensayo es mayor, el índice de amarilleo después de la prueba se hace más grande.

[7-2] Derivación del color  $\{1 - (A'_{\gamma}/A'_{\beta}) / (A_{\gamma}/A_{\beta})\}$ : La característica de doble pico mostrada en [3] se mide antes del ensayo de calentamiento ( $A_{\gamma}/A_{\beta}$ ) y después del ensayo de calentamiento ( $A'_{\gamma}/A'_{\beta}$ ). En cuanto a una desviación de color por el ensayo de calentamiento, a medida que el valor de desviación del color {desviación del color =  $1 - (A'_{\gamma}/A'_{\beta}) / (A_{\gamma}/A_{\beta})$ } es mayor, un cambio en el tono desarrollado por el ensayo de calentamiento se vuelve mayor, lo que significa que una desviación del color se vuelve más grande.

Se obtuvieron lentes de plástico fotocromicas y se evaluaron sus propiedades características de la misma manera que se ha descrito anteriormente, excepto que se utilizaron como compuestos de cromeno los compuestos obtenidos en los Ejemplos 2 a 8 (N.º 2 a 8). Los resultados se muestran en la Tabla 7.

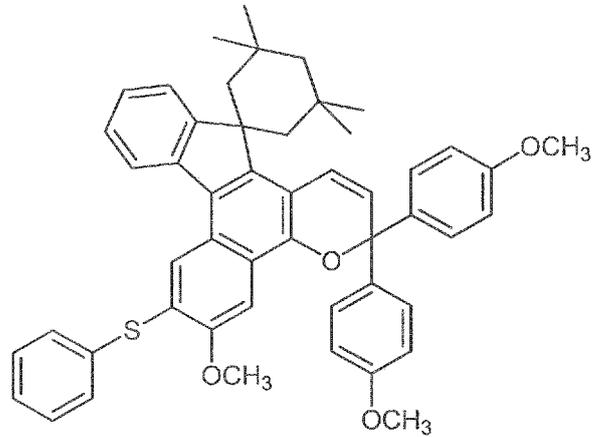
Tabla 7

Ej.	Compuesto n.º	Longitud de onda máxima de absorción		Densidad óptica del color	Característica de pico doble	Periodo medio de decoloración n	Fin de absorción $\lambda_0$ (nm)	Tasa residual $(A_{500}/A_0) \times 100$ (%)	Resistencia al calor	
		$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	$A_V/A_B$						$\Delta Y_I$	$1-(A'_V/A'_B)/(A_V/A_B)$
Ej. 9	N.º 1	461	1,33	0,77		40	410	89	1	0
		570		0,58		40		88		
Ej. 10	N.º 2	465	1,39	0,64		110	411	88	1,2	0,02
		576		0,46		111		88		
Ej. 11	N.º 3	458	1,35	0,46		43	410	86	1,6	0,05
		577		0,34		44		86		
Ej. 12	N.º 4	462	1,47	0,87		88	409	89	1,5	0,01
		573		0,59		87		88		
Ej. 13	N.º 5	481	1,04	0,59		35	409	87	1	0
		588		0,57		34		86		
Ej. 14	N.º 6	450	1,69	0,76		90	411	80	1,7	0,08
		568		0,45		89		79		
Ej. 15	N.º 7	450	1,41	0,79		44	412	86	1,1	0,02
		564		0,56		45		86		
Ej. 16	N.º 8	460	1,33	0,76		42	400	84	0,5	0,03
		569		0,57		41		85		

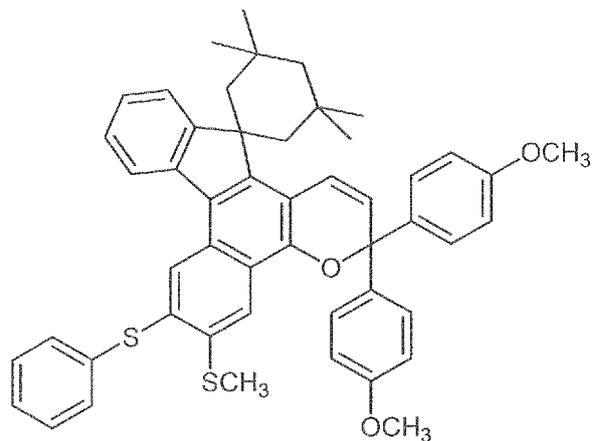
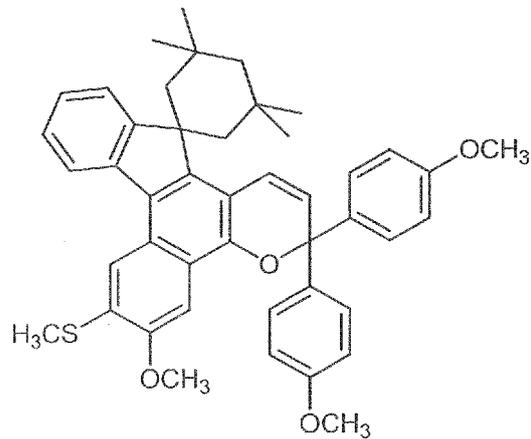
Ej.: Ejemplo

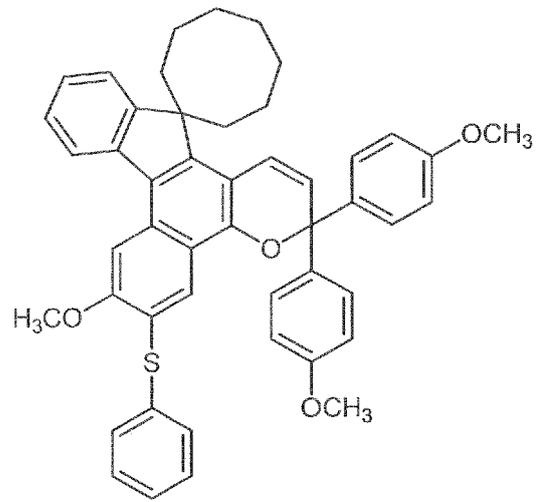
**Ejemplos comparativos 1 a 4**

Para la comparación, se obtuvieron lentes de plástico fotocromicas y se evaluaron sus propiedades características de la misma manera que en los Ejemplos excepto que se usaron compuestos representados por las siguientes fórmulas (A), (B), (C) y (D). Los resultados se muestran en la Tabla 8.



5





(D)

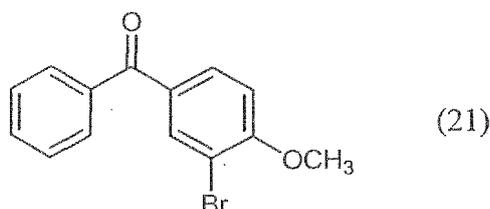
Tabla 8

	Compuesto n.º	Longitud de onda máxima de absorción		Densidad óptica del color	Característica de pico doble	Período medio de decoloración	Fin de absorción	Resistencia al calor	
		$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$A_0$					$A_{550}/A_0 \times 100$ (%)	$\Delta YI$
Ej. Comp. 1	A	461	0,75	1,32	62	410	75	3,3	0,18
		570	0,57						
Ej. Comp. 2	B	464	0,51	1,50	50	411	82	3,7	0,17
		573	0,34						
Ej. Comp. 3	C	481	0,63	1,54	69	413	87	3,5	0,2
		580	0,41						
Ej. Comp. 4	D	462	0,85	1,35	90	400	79	2,2	0,25
		573	0,63						
Ej. Comp.: Ejemplo comparativo									

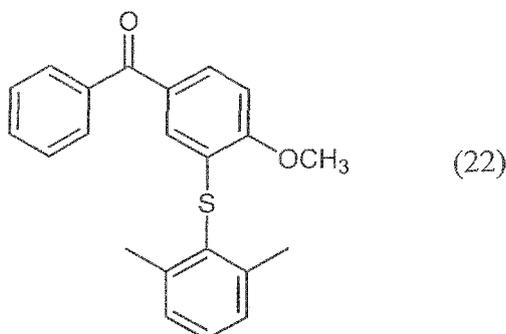
Se entiende que las lentes de plástico fotocromáticas de los Ejemplos 9 a 16 obtenidas mediante el uso de los compuestos de cromo de la presente invención eran superiores en velocidades de decoloración y durabilidad a las lentes de plástico fotocromáticas del Ejemplo comparativo 1 (compuesto de cromo representado por la fórmula (A) anterior), Ejemplo comparativo 2 (compuesto de cromo representado por la fórmula (B) anterior), Ejemplo comparativo 3 (compuesto de cromo representado por la fórmula (C) anterior) y Ejemplo comparativo 4 (compuesto de cromo representado por la fórmula (D) anterior) mientras que tienen una alta resistencia al calor.

#### Ejemplo 17 (producción del compuesto de naftol)

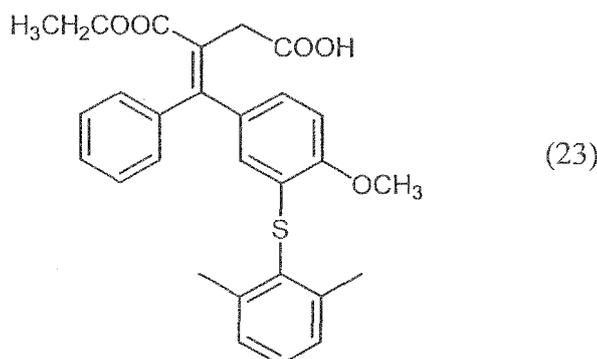
Se añadieron gota a gota 60,6 g (324,2 mmol) de 2-bromoanisol a una solución de diclorometano (350 ml) que contenía 51,8 g (388,6 mmol) de cloruro de aluminio y 45,6 g (324,3 mmol) de cloruro de benzoilo que se enfrió a 0 °C. Después de la adición, la mezcla resultante se agitó durante 2 horas. Después de una reacción, la solución de reacción se lavó con agua, el disolvente se retiró, y el producto obtenido se purificó por cromatografía en columna para obtener un derivado de benzofenona representado por la siguiente fórmula (21) como 61,3 g (210,7 mmol, rendimiento del 75 %) de un sólido de color amarillo.



El derivado de benzofenona de fórmula (21) anterior, 30,0 g (232,0 mmol) de N-etil-N,N-diisopropilamina, 3,91 g (4,2 mmol) de tris(dibencilidenoacetona)dipaladio, 4,7 g (8,4 mmol) de 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno y 29,1 g (210,7 mmol) de 2,6-dimetiltiobenceno se disolvieron en 650 ml de tolueno en una atmósfera de argón y se calentaron a reflujo durante 3 horas. Después de una reacción, la solución de reacción se lavó con agua, el disolvente se retiró, y el producto obtenido se purificó por cromatografía en columna para obtener un derivado de benzofenona representado por la siguiente fórmula (22) como 69,7 g (200,0 mmol, rendimiento del 95 %) de un sólido de color amarillo.

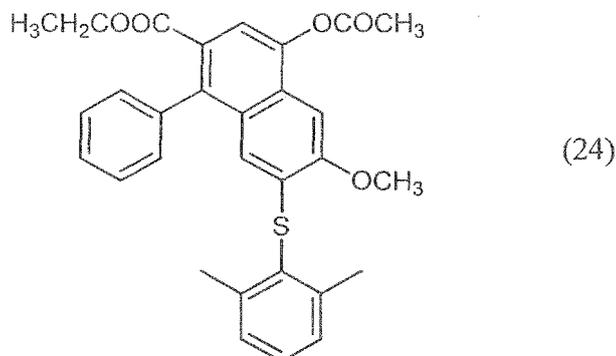


El derivado de benzofenona de fórmula (22) anterior y 46,2 g (265,0 mmol) de succinato de dietilo se disolvieron en 250 ml de tetrahidrofurano y se calentaron a 55 °C. A esta solución se le añadió gota a gota una solución de tetrahidrofurano (250 ml) que contenía 29,7 g (265,0 mmol) de t-butoxido potásico y se agitó durante 1 hora. Después de una reacción, la solución de reacción resultante se lavó con ácido clorhídrico concentrado y después con agua, y el disolvente se retiró para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (23) como 95,3 g (200,0 mmol, rendimiento del 100 %) de un aceite de color naranja.



El compuesto anterior de fórmula (23), 16,4 g (200,0 mmol) de acetato sódico y 102,9 g (1.000,0 mmol) de anhídrido

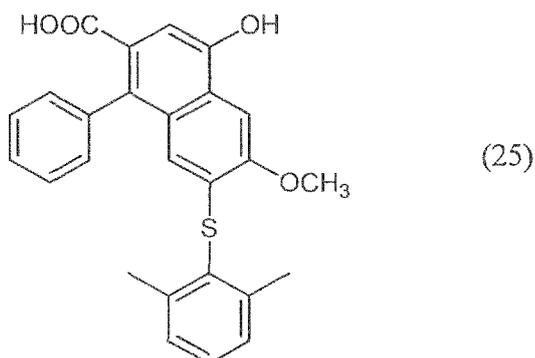
acético se disolvieron en 300 ml de tolueno y se calentaron a reflujo durante 3 horas. Después de una reacción, la solución de reacción se lavó con agua, el disolvente se retiró, y el producto obtenido se purificó por recristalización con metanol para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (24) como 21,0 g (42,0 mmol, rendimiento del 21 %) de un sólido de color naranja.



5

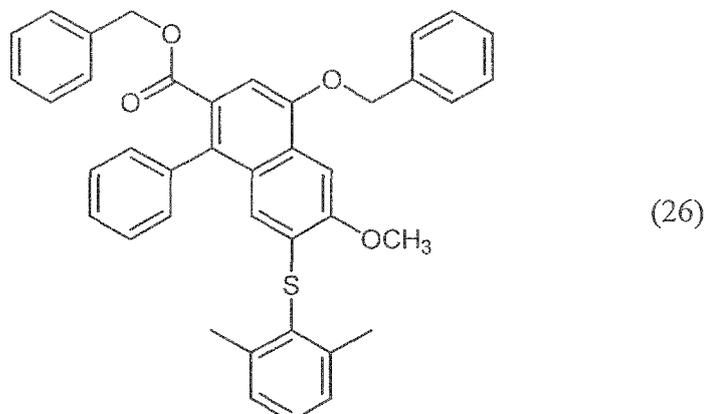
El compuesto anterior de fórmula (24) se dispersó en 100 ml de metanol. Se añadieron 127 ml de una solución acuosa que contenía 25,2 g (630,0 mmol) de hidróxido sódico a esta dispersión y se calentaron a reflujo durante 3 horas. Después de una reacción, la solución de reacción se lavó con ácido clorhídrico concentrado y después con agua, el disolvente se retiró, y el producto obtenido se purificó por resuspensión con tolueno para obtener un derivado de ácido carboxílico representado por la siguiente fórmula (25) como 16,6 g (38,6 mmol, rendimiento del 92 %) de un sólido de color amarillo.

10



15

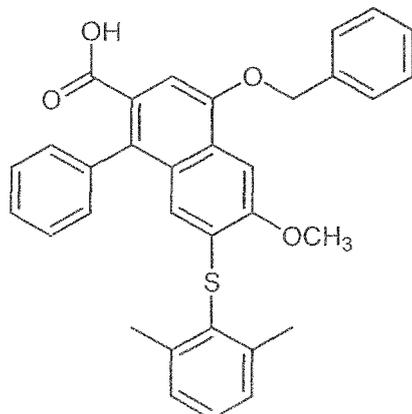
El compuesto anterior de fórmula (25) y 14,8 g (107,4 mmol) de cloruro de bencilo se disolvieron en 150 ml de N,N-dimetilformamida. Se añadieron 15,4 g (122,0 mmol) de carbonato potásico a esta solución, y la mezcla resultante se calentó a 60 °C y se agitó durante 3 horas. Después de una reacción, la solución de reacción resultante se lavó con agua, y el disolvente se retiró para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (26) como 21,2 g (34,7 mmol, rendimiento del 90 %) de aceite de color amarillo.



20

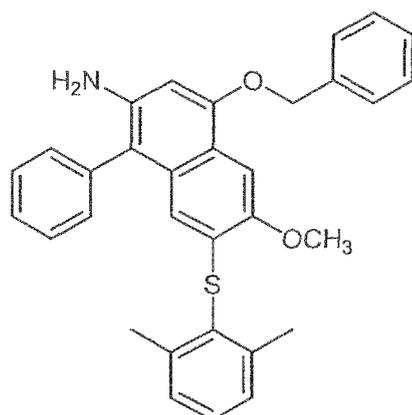
El compuesto anterior de fórmula (26) se dispersó en 400 ml de alcohol isopropílico. Se añadieron 150 ml de una solución acuosa que contenía 30,0 g (750,0 mmol) de hidróxido sódico a esta dispersión y se calentaron a reflujo durante 3 horas. Después de una reacción, la solución de reacción se lavó con ácido clorhídrico concentrado y después con agua, el disolvente se retiró, y el producto obtenido se purificó por resuspensión con tolueno para obtener un derivado de ácido carboxílico representado por la siguiente fórmula (27) como 17,5 g (33,7 mmol,

rendimiento del 97 %) de un sólido de color amarillo.



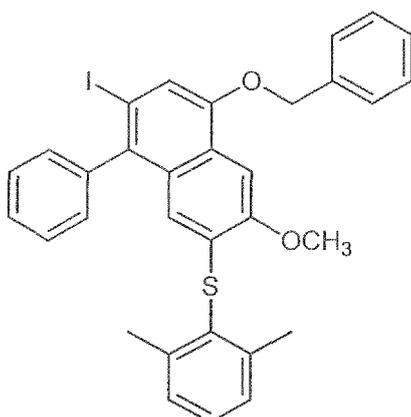
(27)

5 El compuesto anterior de fórmula (27) se dispersó en 300 ml de tolueno. Se añadieron 90,0 g (891,1 mmol) de trietilamina y 15,9 g (57,9 mmol) de difenilfosforilazida a esta dispersión y se agitaron a temperatura ambiente durante 2 horas. Se añadieron 20,0 g (435,3 mmol) de etanol a esta solución para realizar una reacción a 70 °C durante 2 horas. Se añadieron 500 ml de etanol a esta solución, y después se añadieron 74,7 g (1335,0 mmol) de hidróxido potásico y se calentaron a reflujo durante 6 horas. Después de una reacción, se retiró por destilación etanol a presión normal, se añadió tetrahidrofurano, la solución de reacción se lavó con agua, y el disolvente se retiró para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (28) como 14,6 g (29,7 mmol, rendimiento del 88 %) de un sólido de color amarillo.



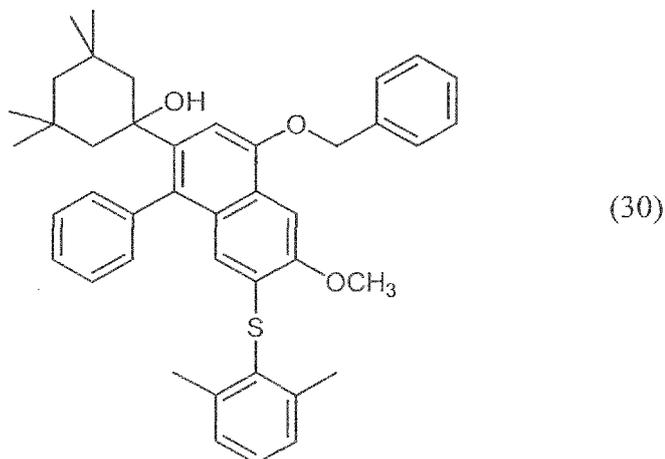
(28)

15 El compuesto anterior de fórmula (28) se dispersó en 350 ml de acetonitrilo, y se añadieron 113,7 g (187,1 mmol) de una solución acuosa al 6 % de ácido clorhídrico y se enfrió de 0 a 5 °C. Se añadieron 11,7 g (56,7 mmol) de una solución acuosa al 33 % de nitrito sódico a esta solución y se agitó durante 30 minutos. Se añadieron 47,1 g (283,5 mmol) de una solución acuosa al 50 % de yoduro potásico a esta solución y se agitó a temperatura ambiente durante 5 horas. Después de una reacción, se añadió tolueno, la solución de reacción se lavó con agua, el disolvente se retiró, y el producto obtenido se purificó por cromatografía en columna para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (29) como 14,3 g (23,8 mmol, rendimiento del 80 %) de un sólido de color amarillo.

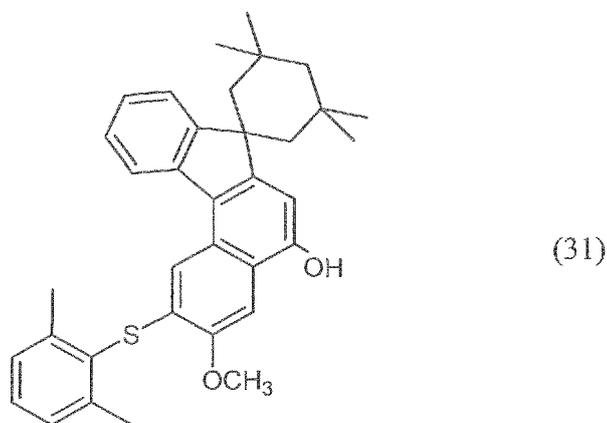


(29)

5 El compuesto anterior de fórmula (29) se dispersó en 600 ml de tolueno y se enfrió a  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Se añadieron gota a gota 28,1 ml (44,9 mmol) de n-butil litio (solución de hexano 1,6 M) a esta dispersión y se agitó durante 30 minutos. Se añadieron gota a gota 14,8 g de una solución de tolueno que contenía 7,4 g (47,8 mmol) de 3,3,5,5-tetrametilciclohexanona a esta solución y se agitó a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 3 horas. Después de una reacción, se añadió tolueno, la solución de reacción se lavó con agua, el disolvente se retiró, y el producto obtenido se purificó por resuspensión con metanol para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (30) como 9,5 g (15,0 mmol, rendimiento del 63 %) de un sólido de color amarillo.



10 El compuesto anterior de fórmula (30) y 221,1 mg (0,9 mmol) de ácido ( $\pm$ )-10-canforsulfónico se disolvieron en 150 ml de tolueno y se calentaron a reflujo durante 30 minutos. Después de dejar enfriar la solución obtenida a temperatura ambiente, esta solución se añadió a 100 ml de una solución de tolueno que contenía 4,5 g (27,3 mmol) de ácido p-toluenosulfónico calentado a  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se calentó a reflujo durante 4 horas. Después de una reacción, la solución de reacción se lavó con agua, el disolvente se retiró, y el producto obtenido se purificó por cromatografía en columna para obtener un compuesto de naftol representado por la siguiente fórmula (31) como 3,6 g (6,8 mmol, rendimiento del 45 %) de un sólido de color amarillo.



Los valores de análisis elemental de este producto fueron un 80,51 % de C, un 7,21 % de H y un 6,20 % de S que fueron casi iguales a los valores calculados de  $\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{S}$  (C: 80,42 %, H: 7,33 %, S: 6,13 %).

20 Cuando se midió el espectro de resonancia magnética nuclear de protón del producto, mostró picos de 27H basados en un grupo metoxi y un grupo alquilo en  $\delta$  de aproximadamente 0,5 a 4,5 ppm y un pico de 10H basado en un protón aromático en  $\delta$  de aproximadamente 5,0 a 9,0 ppm.

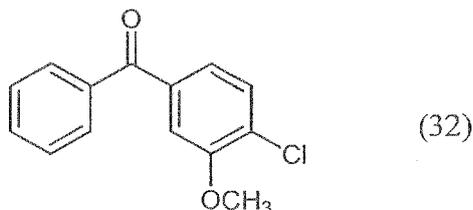
Además, cuando se midió el espectro de resonancia magnética nuclear  $^{13}\text{C}$ , mostró un pico basado en el carbono de un anillo aromático en  $\delta$  de aproximadamente 110 a 160 ppm y un pico basado en el carbono de un grupo alquilo en  $\delta$  de aproximadamente 20 a 80 ppm.

25 Se confirmó a partir de estos resultados que el producto aislado era un compuesto representado por la fórmula (31) anterior.

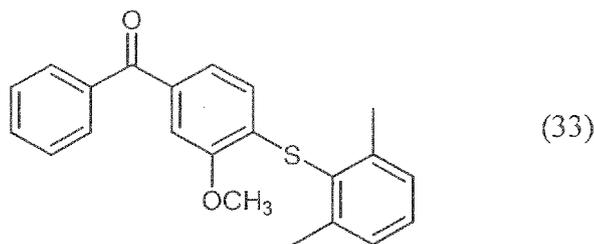
Este compuesto es el compuesto de naftol usado en el Ejemplo 1 anterior.

**Ejemplo 18 (producción del compuesto de naftol)**

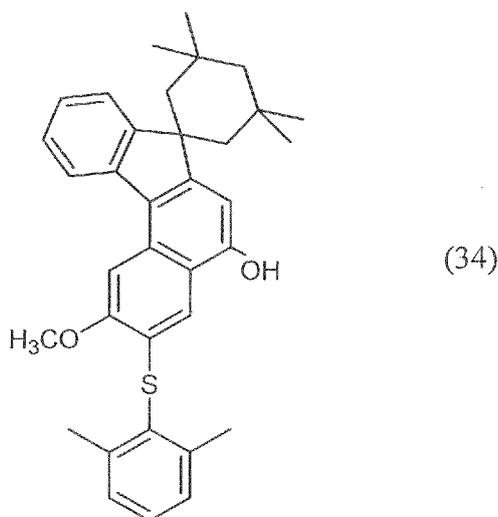
Después de disolver 8,7 g (357,06 mmol) de Mg y una pequeña cantidad de yodo en 200 ml de THF, se añadieron gota a gota 71,9 g (324,6 mmol) de 5-bromo-2-cloroanisol disuelto en 500 ml de THF a la solución resultante. Después de la adición, la mezcla resultante se calentó a reflujo durante 3 horas para preparar un reactivo de Grignard que después se enfrió a temperatura ambiente. Después de eso, el reactivo de Grignard preparado se añadió gota a gota a 50,2 g (357,06 mmol) de cloruro de benzoilo y se agitó durante 5 horas. Después de una reacción, la solución de reacción se lavó con agua, el disolvente se retiró, y el producto obtenido se purificó por cromatografía en columna para obtener un derivado de benzofenona representado por la siguiente fórmula (32) como 32,0 g (129,8 mmol, rendimiento del 40 %) de un sólido de color blanco.



El compuesto anterior de fórmula (32), 13,7 g (142,8 mmol) de t-butóxido sódico, 0,7 g (1,3 mmol) de bis(dibencilidenoacetona)paladio, 1,75 g (1,3 mmol) de 1-diciclohexilfosfino-2-di-t-butilfosfinoetil ferroceno y 17,9 g (129,8 mmol) de 2,6-dimetiltiobenceno se disolvieron en 400 ml de tolueno en un atmósfera de argón y se calentó a reflujo durante 3 horas. Después de una reacción, la solución de reacción se lavó con agua, el disolvente se retiró, y el producto obtenido se purificó por cromatografía en columna para obtener un derivado de benzofenona representado por la siguiente fórmula (33) como 41,1 g (118,1 mmol, rendimiento del 91 %) de un sólido de color blanco.



Cuando la operación del Ejemplo 17 se repitió usando el derivado de benzofenona de fórmula (33) anterior, un compuesto de naftol representado por la siguiente fórmula (34) se obtuvo como 2,0 g (3,9 mmol, rendimiento del 3 %) de un sólido de color amarillo.



Los valores de análisis elemental de este producto fueron un 80,38 % de C, un 7,30 % de H y un 6,10 % de S que fueron casi iguales a los valores calculados de C<sub>35</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>S (C: 80,42 %, H: 7,33 %, S: 6,13 %).

Cuando se midió el espectro de resonancia magnética nuclear de protón del producto, mostró picos de 27H basados en un grupo metoxi y un grupo alquilo en  $\delta$  de aproximadamente 0,5 a 4,5 ppm y un pico de 10H basado en un protón aromático en  $\delta$  de aproximadamente 5,0 a 9,0 ppm.

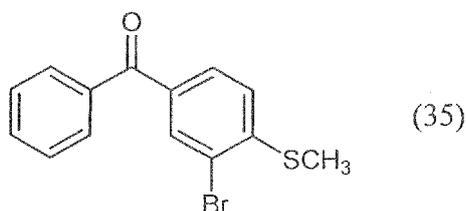
Además, cuando se midió el espectro de resonancia magnética nuclear  $^{13}\text{C}$ , mostró un pico basado en el carbono de un anillo aromático en  $\delta$  de aproximadamente 110 a 160 ppm y un pico basado en el carbono de un grupo alquilo en  $\delta$  de aproximadamente 20 a 80 ppm.

5 Se confirmó a partir de estos resultados que el producto aislado era un compuesto representado por la fórmula (34) anterior.

Este compuesto es un compuesto de naftol usado en el Ejemplo 8 anterior.

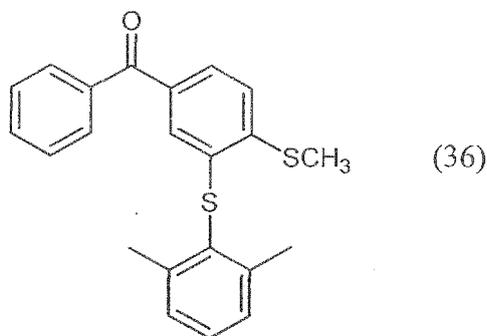
#### Ejemplo 19 (producción del compuesto de naftol)

10 Se añadieron gota a gota 51,3 g (300 mmol) de m-bromometiltiobenceno a una solución de diclorometano (350 ml) que contenía 47,9 g (359,6 mmol) de cloruro de aluminio y 42,4 g (300 mmol) de cloruro de benzoílo que se enfrió a 0 °C. Después de la adición, la mezcla resultante se agitó durante 2 horas. Después de una reacción, la solución de reacción se lavó con agua, el disolvente se retiró, y el producto obtenido se purificó por cromatografía en columna para obtener un derivado de benzofenona representado por la siguiente fórmula (35) como 58,1 g (189 mmol, rendimiento del 63 %) de un sólido de color amarillo.

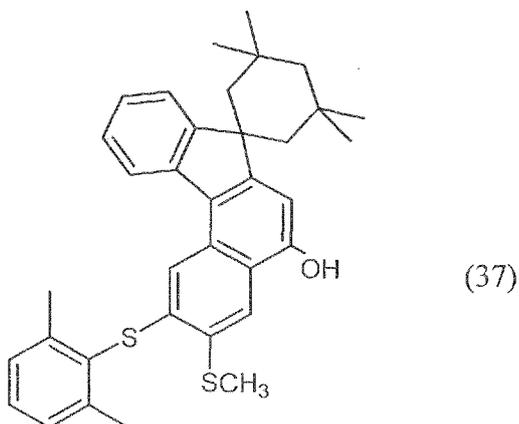


15 Se disolvieron 56,9 g (185 mmol) del derivado de benzofenona anterior de fórmula (35), 51,5 g (370 mmol) de N-etil-N,N-diisopropilamina, 1,7 g (1,9 mmol) de tris(dibencilidenoacetona)dipaladio, 2,1 g (3,7 mmol) de 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno y 28,1 g (203,5 mmol) de 2,6-dimetiltiobenceno se disolvieron en 850 ml de tolueno en una atmósfera de argón y se calentaron a reflujo durante 3 horas. Después de una reacción, la solución de reacción se lavó con agua, el disolvente se retiró, y el producto obtenido se purificó por cromatografía en columna para obtener un derivado de benzofenona representado por la siguiente fórmula (36) como 60,7 g (166,5 mmol, rendimiento del 90 %) de un sólido de color amarillo.

20



25 Cuando la operación del Ejemplo 17 se repitió usando el derivado de benzofenona anterior de fórmula (36), un compuesto de naftol representado por la siguiente fórmula (37) se obtuvo como 1,6 g (3,0 mmol, rendimiento del 3,1 %) de un sólido de color amarillo.



Los valores de análisis elemental de este producto fueron un 78,02 % de C, un 7,11 % de H y un 11,9 % de S que fueron casi iguales a los valores calculados de  $C_{35}H_{38}OS_2$  (C: 78,23 %, H: 7,19 %, S: 11,9 %).

5 Cuando se midió el espectro de resonancia magnética nuclear de protón del producto, mostró picos de 28H basados en un grupo metoxi y un grupo alquilo en  $\delta$  de aproximadamente 0,5 a 4,5 ppm y un pico de 10H basado en un protón aromático en  $\delta$  de aproximadamente 5,0 a 9,0 ppm.

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

10 Se confirmó a partir de estos resultados que el producto aislado era un compuesto representado por la fórmula (37) anterior.

Este compuesto es el compuesto usado en el Ejemplo 7.

#### Ejemplos 20 a 23 (producción de compuestos de naftol)

15 Los compuestos de naftol mostrados en la tabla a continuación se sintetizaron de la misma manera que en el Ejemplo 17. Cuando las estructuras de los productos obtenidos se analizaron usando los mismos medios que confirman la estructura que en el Ejemplo 17, se confirmó que eran compuestos de naftol usados en los Ejemplos mostrados en las Tablas 1 a 3. La Tabla 9 muestra los valores de análisis elemental, valores calculados obtenidos a partir de las fórmulas estructurales y espectros de RMN  $^1H$  característico de estos compuestos.

Tabla 9

Ejemplo N.º	N.º de compuesto de cromeno usado*	Valores experimentales			Valores calculados			RMN $^1H$ (ppm)
		C	H	S	C	H	S	
20	2	78,75	6,23	7,43	78,84	6,14	7,52	$\delta$ 5,5-9,0 10H
								$\delta$ 0,5-4,5 16H
21	3	77,80	6,15	6,45	77,70	6,11	6,48	$\delta$ 5,5-9,0 10H
								$\delta$ 0,5-4,5 20H
22	4	77,75	6,65	6,40	77,61	6,71	6,28	$\delta$ 5,5-9,0 10H
								$\delta$ 0,5-4,5 24H
23	6	77,90	6,93	6,23	77,83	6,92	6,11	$\delta$ 5,5-9,0 11H
								$\delta$ 0,5-4,5 25H

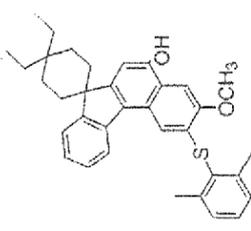
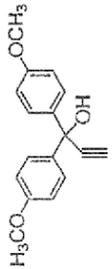
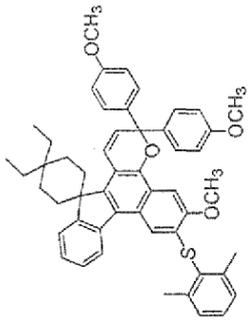
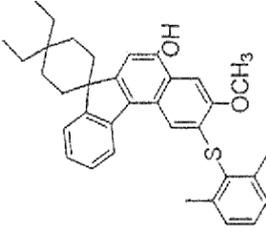
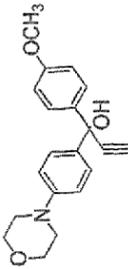
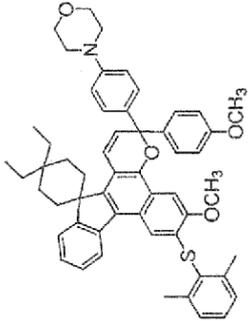
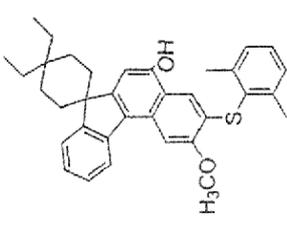
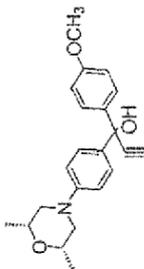
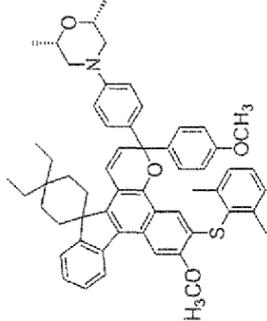
\*N.º de compuesto de cromeno obtenido usando compuesto de naftol

#### Ejemplo 24 a 46 (producción de compuestos de cromeno)

20 Los compuestos de cromeno mostrados en las Tablas 10 a 15 (Ejemplos 24 a 46) se sintetizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. Cuando las estructuras de los productos obtenidos se analizaron usando los mismos medios que confirman la estructura que en el Ejemplo 1, se confirmó que eran los compuestos representados por las fórmulas estructurales mostradas en las Tablas 10 a 15. La Tabla 16 muestra los valores de análisis elemental, valores calculados obtenidos a partir de las fórmulas estructurales y espectros de RMN  $^1H$  característico de estos compuestos.

25

Tabla 10

Ej. N.º	Compuesto n.º	Materias primas		Producto (compuesto de cromeno)	Rendimiento (%)
		Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
24	N.º 9				77
25	N.º 10				75
26	N.º 11				70

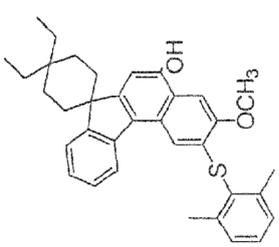
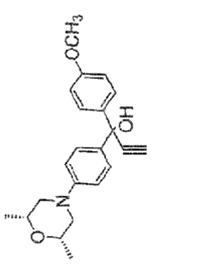
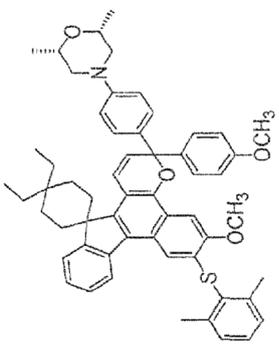
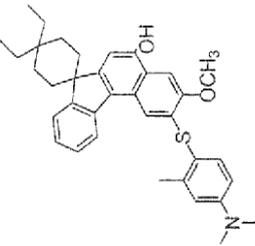
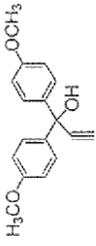
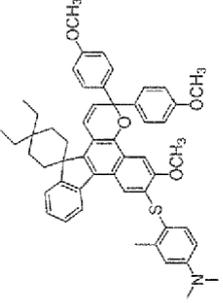
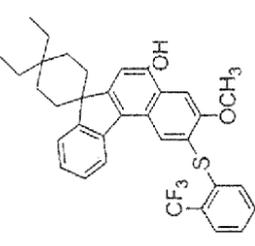
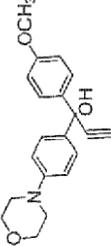
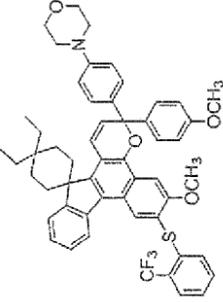
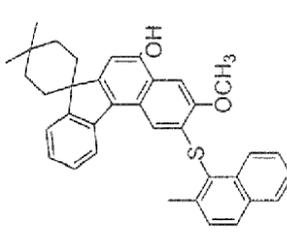
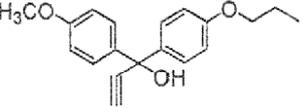
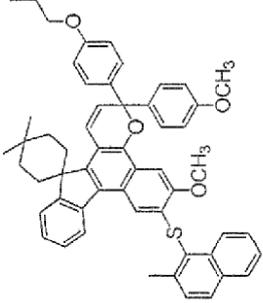
(continuación)					
Ej. N.º	Compuesto n.º	Materias primas		Producto (compuesto de cromeno)	Rendimiento (%)
		Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
27	N.º 12				73
Ej.: Ejemplo					

Tabla 11

Ej. N.º	Compuesto n.º	Materias primas		Producto (compuesto de cromeno)	Rendimiento
		Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
28	N.º 13				75
29	N.º 14				66
30	N.º 15				76

(continuación)

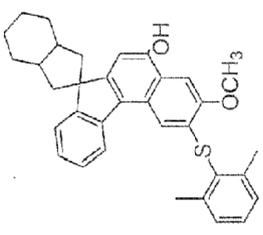
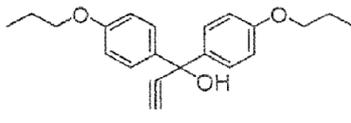
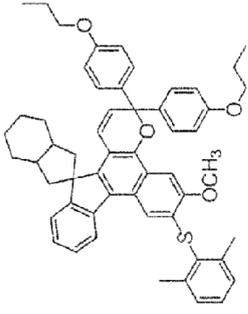
Ej. N.º	Compuesto n.º	Materias primas		Producto (compuesto de cromeno)	Rendimiento
		Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
31	N.º 16				76
Ej.: Ejemplo					

Tabla 12

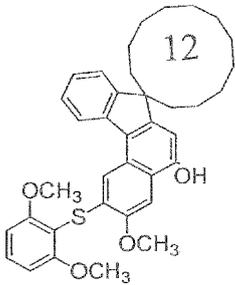
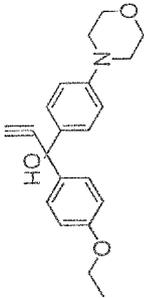
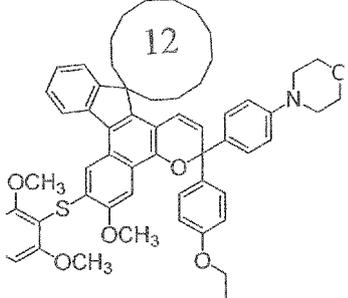
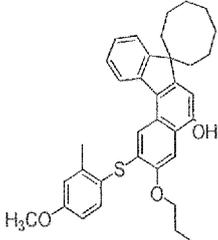
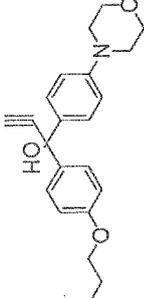
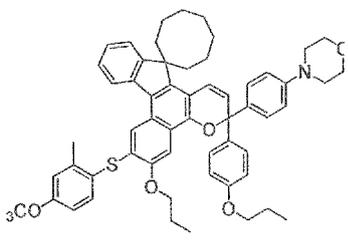
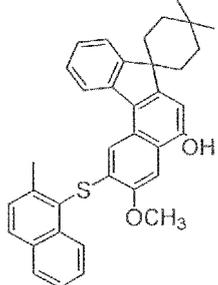
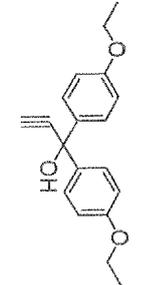
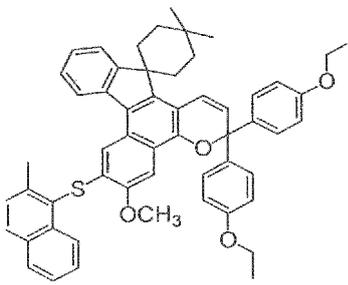
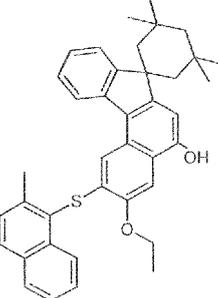
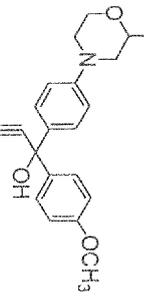
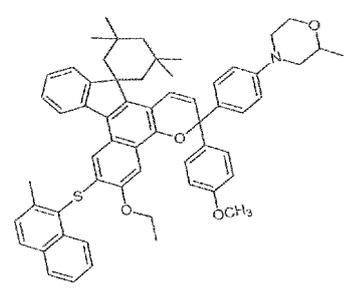
Ej. N.º	Compuesto n.º	Materias primas		Producto (compuesto de cromeno)	Rendimiento (%)
		Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
32	N.º 17				74
33	N.º 18				73
34	N.º 19				73
35	N.º 20				70
Ej.: Ejemplo					

Tabla 13

Ej. N.º	Comp. N.º	Materias primas		Producto (compuesto de cromeno)	Rendimiento (%)
		Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
36	N.º 21				71
37	N.º 22				68
38	N.º 23				65

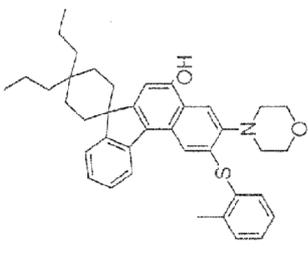
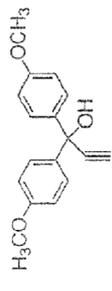
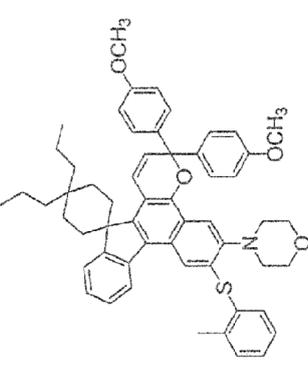
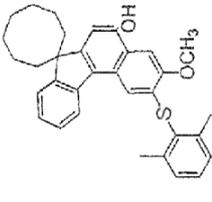
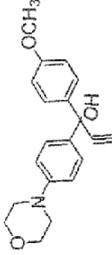
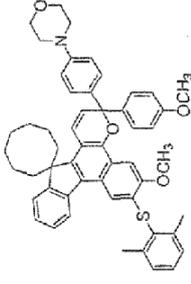
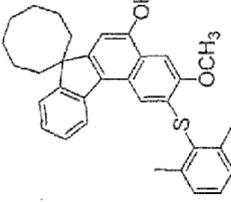
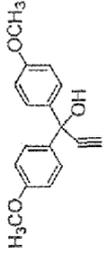
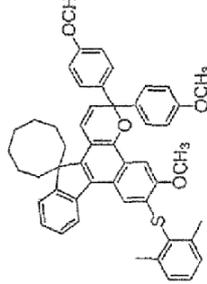
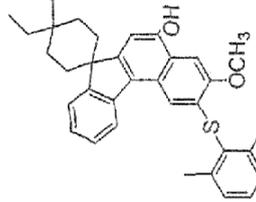
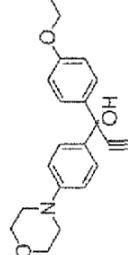
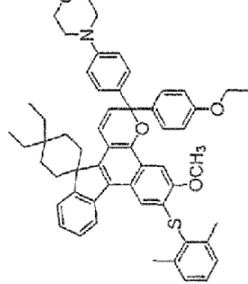
Ej. N.º		Materias primas		Producto (compuesto de cromeno)	Rendimiento (%)
		Comp. N.º	Compuesto de naftol		
39	N.º 24				69
Ej.: Ejemplo Comp. N.º: Compuesto número					

Tabla 14

Ej. N.º	Compuesto n.º	Materias primas		Producto (compuesto de cromeno)	Rendimiento (%)
		Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
40	N.º 25				72
41	N.º 26				73
42	N.º 27				76

(continuación)

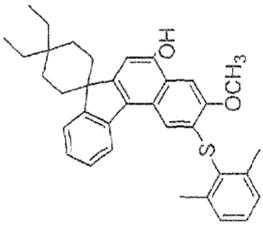
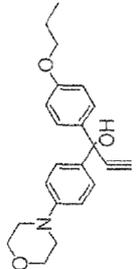
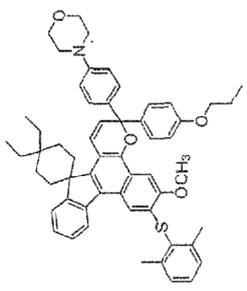
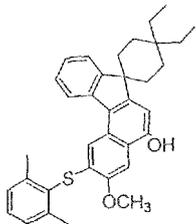
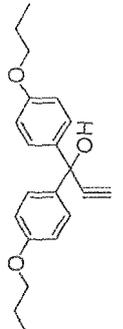
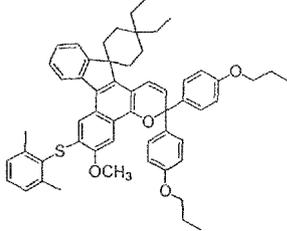
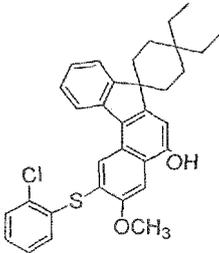
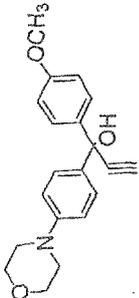
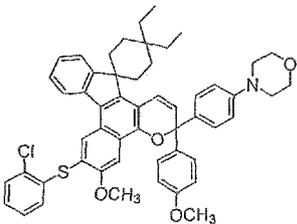
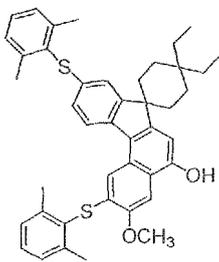
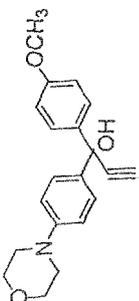
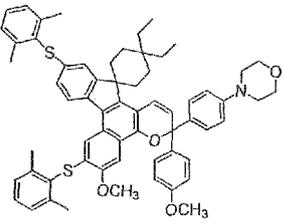
Ej. N.º	Compuesto n.º	Materias primas		Producto (compuesto de cromeno)	Rendimiento (%)
		Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
43	N.º 28				75
Ej.: Ejemplo					

Tabla 15

Ej. N.º	Compuesto n.º	Materias primas		Producto (compuesto de cromeno)	Rendimiento (%)
		Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
44	N.º 29				73
45	N.º 30				71
46	N.º 31				68

Ej.: Ejemplo

Tabla 16

Ej. N.º	Compuesto n.º	Valores calculados				Valores experimentales				RMN <sup>1</sup> H (ppm)
		C	H	N	S	C	H	N	S	
24	N.º 9	80,79	6,78		4,15	80,78	6,78		4,10	δ 5,5-9,0 19H
										δ 0,5-4,5 33H
25	N.º 10	79,77	6,94	1,69	3,87	79,78	7,00	1,68	3,77	δ 5,5-9,0 19H
										δ 0,5-4,5 42H
26	N.º 11	79,96	7,18	1,64	3,75	79,88	7,18	1,60	3,80	δ 5,5-9,0 19H
										δ 0,5-4,5 42H
27	N.º 12	79,76	7,18	1,64	3,75	79,72	7,15	1,56	3,77	δ 5,5-9,0 19H
										δ 0,5-4,5 42H
28	N.º 13	79,37	6,91	1,75	4,00	79,45	7,00	1,73	3,98	δ 5,5-9,0 18H

ES 2 643 398 T3

(continuación)

Ej. N.º	Compuesto n.º	Valores calculados				Valores experimentales				RMN <sup>1</sup> H (ppm)
		C	H	N	S	C	H	N	S	
										δ 0,5-4,5 37H
29	N.º 14	74,72	6,04	1,61	3,69	74,77	6,08	1,62	3,71	δ 5,5-9,0 20H
										δ 0,5-4,5 32H
30	N.º 15	81,65	6,48		3,96	81,58	6,49		3,95	δ 5,5-9,0 22H
										δ 0,5-4,5 30H
31	N.º 16	81,24	6,94		3,94	81,20	6,91		3,90	δ 5,5-9,0 19H
										δ 0,5-4,5 37H
32	N.º 17	77,21	7,04	1,55	3,55	77,22	7,10	1,50	3,52	δ 5,5-9,0 19H
										δ 0,5-4,5 44H
33	N.º 18	78,50	7,05	1,61	3,68	78,59	7,07	1,59	3,62	δ 5,5-9,0 19H
										δ 0,5-4,5 42H
34	N.º 19	81,65	6,48		3,96	81,63	6,39		4,01	δ 5,5-9,0 22H
										δ 0,5-4,5 30H
35	N.º 20	80,77	6,89	1,57	3,59	80,71	6,79	1,51	3,57	δ 5,5-9,0 22H
										δ 0,5-4,5 39H
36	N.º 21	80,55	6,61		7,31	80,60	6,65		7,29	δ 5,5-9,0 24H
										δ 0,5-4,5 34H
37	N.º 22	78,10	6,68	3,44	7,85	78,05	6,62	3,44	7,82	δ 5,5-9,0 19H
										δ 0,5-4,5 35H
38	N.º 23	79,58	7,16		3,79	79,55	7,12		3,75	δ 5,5-9,0 18H
										δ 0,5-4,5 42H
39	N.º 24	79,85	7,12	1,73	3,85	79,87	7,06	1,66	3,81	δ 5,5-9,0 20H
										δ 0,5-4,5 39H
40	N.º 25	79,57	6,68	1,75	4,01	79,57	6,66	1,76	4,04	δ 5,5-9,0 19H
										δ 0,5-4,5 34H
41	N.º 26	80,61	6,49		4,30	80,58	6,52		4,32	δ 5,5-9,0 19H
										δ 0,5-4,5 29H
42	N.º 27	79,87	7,06	1,66	3,81	79,39	6,72	1,51	3,57	δ 5,5-9,0 19H
										δ 0,5-4,5 40H
43	N.º 28	79,96	7,18	1,64	3,75	79,9	7,21	1,68	3,72	δ 5,5-9,0 19H
										δ 0,5-4,5 42H
44	N.º 29	81,12	7,29		3,87	81,15	7,32		3,82	δ 5,5-9,0 19H
										δ 0,5-4,5 41H
45	N.º 30	76,28	6,28	1,68	3,84	76,32	6,32	1,71	3,80	δ 5,5-9,0 20H
										δ 0,5-4,5 32H

(continuación)

Ej. N.º	Compuesto n.º	Valores calculados				Valores experimentales				RMN <sup>1</sup> H (ppm)
		C	H	N	S	C	H	N	S	
46	N.º 31	78,47	6,79	1,45	6,65	78,45	6,70	1,42	6,61	δ 5,5-9,0 22H
										δ 0,5-4,5 43H
Ej.: Ejemplo										

**Ejemplos 47 a 69**

(Evaluación de las propiedades físicas de las lentes plásticas fotocromicas fabricadas por procedimiento de revestimiento)

- 5 Se fabricaron lentes fotocromicas y sus propiedades características se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en las Tablas 17 y 18.

Tabla 17

Ej.	Compuesto n.º	Longitud de onda máxima de absorción		Densidad óptica de color	Característica de pico doble	Período medio de decoloración	Fin de absorción	Tasa residual		Resistencia al calor	
		$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	$\lambda_0$ (nm)					$(A_{50}/A_0) \times 100$ (%)	$\Delta Y1$	$1 - (A'_{\gamma}/A''_{\gamma}) / (A_{\gamma}/A_B)$	
Ej. 47	N.º 9	462	410	1,03	1,29	81	89	1	0		
		569		82		89					
Ej. 48	N.º 10	480	409	0,81	1,03	78	89	1,1	0		
		589		79		89					
Ej. 49	N.º 11	460	401	0,77	0,97	78	88	0,5	0		
		567		78		89					
Ej. 50	N.º 12	480	409	0,76	0,97	79	88	0,9	0		
		589		78		89					
Ej. 51	N.º 13	482	412	0,77	1,00	82	85	1,3	0,07		
		591		82		84					
Ej. 52	N.º 14	476	409	0,7	0,92	77	90	1,8	0,1		
		583		77		90					
Ej. 53	N.º 15	466	412	1,01	1,28	88	87	1,1	0,08		
		576		89		87					
Ej. 54	N.º 16	462	411	1,03	1,34	95	85	1	0		
		571		95		84					
Ej. 55	N.º 17	475	412	0,84	0,99	210	84	1,1	0		
		583		210		84					
Ej. 56	N.º 18	475	410	0,85	1,00	85	88	1,1	0,08		
		585		85		88					
Ej. 57	N.º 19	462	409	1,05	1,35	90	86	1,2	0,08		
		571		90		86					

(continuación)

Compuesto n.º	Longitud de onda máxima de absorción $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Densidad óptica de color $A_0$	Característica de pico doble $A_V/A_B$	Período medio de decoloración $\tau_{1/2}$ (s)	Fin de absorción $\lambda_0$ (nm)	Tasa residual $(A_{50}/A_0) \times 100$ (%)	Resistencia al calor	
							$\Delta Y_1$	$1 - (A'_V/A'_B)/(A_V/A_B)$
Ej. 58	476	0,58	0,98	43	410	87	1,2	0,09
	586	0,59		42		87		
Ej.: Ejemplo								

Tabla 18

Ej.	Compuesto n.º	Longitud de onda máxima de absorción		Densidad óptica de color	Característica de pico doble	Período medio de decoloración	Fin de absorción	Tasa residual		Resistencia al calor	
		$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	$A_0$				$A_V/A_B$	$t_{1/2}$ (s)	$\lambda_0$ (nm)	$(A_{50}/A_0) \times 100$ (%)
Ej. 59	N.º 21	462		0,89	1,44	92	410	86	1,1	0,1	
		571		0,62				86			
Ej. 60	N.º 22	461		0,89	1,44	93	411	78	1,2	0,09	
		570		0,62				78			
Ej. 61	N.º 23	460		0,98	1,51	99	410	80	1,1	0,01	
		571		0,65				80			
Ej. 62	N.º 24	470		0,67	1,40	35	402	87	0,6	0,01	
		568		0,48				87			
Ej. 63	N.º 25	475		0,78	1,01	86	410	88	1	0	
		585		0,77				88			
Ej. 64	N.º 26	460		0,88	1,42	92	409	89	0,9	0	
		570		0,62				88			
Ej. 65	N.º 27	480		0,76	0,97	80	409	88	1	0	
		589		0,78				88			
Ej. 66	N.º 28	479		0,76	0,97	83	410	88	1	0	
		587		0,78				87			
Ej. 67	N.º 29	462		1,03	1,30	89	410	86	1	0	
		569		0,79				86			
Ej. 68	N.º 30	480		0,79	1,01	78	409	85	1,8	0,8	
		588		0,78				84			

(continuación)

Compuesto n.º	Longitud de onda máxima de absorción $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Densidad óptica de color $A_0$	Característica de pico doble $A_V/A_B$	Periodo medio de decoloración $t_{1/2}$ (s)	Fin de absorción $\lambda_0$ (nm)	Tasa residual $(A_{50}/A_0) \times 100$ (%)	Resistencia al calor	
							$\Delta Y_I$	$\frac{1-1}{(A_V/A_B)/(A_V/A_B)}$
Ej. 69	481 588	0,81 0,79	1,03	82 81	413	81 80	1,7	0,7
Ej.: Ejemplo								

Se entiende que las lentes de plástico fotocromicas de los Ejemplos 47 a 69 que se fabricaron usando los compuestos de cromo de la presente invención son superiores en velocidad de decoloración y durabilidad a las lentes de plástico fotocromicas del Ejemplo comparativo 1 (compuesto de cromo representado por la fórmula (A) anterior), Ejemplo comparativo 2 (compuesto de cromo representado por la fórmula (B) anterior), Ejemplo comparativo 3 (compuesto de cromo representado por la fórmula (C) anterior) y Ejemplo comparativo 4 (compuesto de cromo representado por la fórmula (D) anterior) mientras que tienen una alta resistencia al calor.

#### Ejemplos 70, 75 y 83 (producción de compuestos de naftol)

El Ejemplo 70 es un ejemplo de producción del compuesto de naftol del Ejemplo 24 en la Tabla 10, el Ejemplo 75 es un ejemplo de producción del compuesto de naftol del Ejemplo 31 en la Tabla 11, y el Ejemplo 83 es un ejemplo de producción del compuesto de naftol del Ejemplo 40 en la Tabla 14, y estos compuestos de naftol se sintetizaron por el mismo procedimiento que en el Ejemplo 17. Cuando las estructuras de los productos obtenidos se analizaron usando los mismos medios que confirman la estructura que en el Ejemplo 17, se confirmó que eran compuestos de naftol usados en los Ejemplos mostrados en las tablas. La Tabla 19 muestra los valores de análisis elemental, valores calculados obtenidos a partir de las fórmulas estructurales y espectros de RMN <sup>1</sup>H característico de estos compuestos.

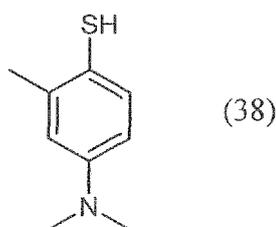
#### Ejemplo 71 (producción del compuesto de naftol)

El Ejemplo 71 es un ejemplo de producción del compuesto de naftol del Ejemplo 26 en la Tabla 10, y el compuesto de naftol se sintetizó por el mismo procedimiento que en el Ejemplo 18. Cuando la estructura del producto obtenido se analizó usando los mismos medios de confirmación de la estructura que en el Ejemplo 17, se confirmó que era un compuesto de naftol usado en el Ejemplo mostrado en la tabla. La Tabla 19 muestra los valores de análisis elemental, los valores calculados obtenidos a partir de la fórmula estructural y el espectro RMN <sup>1</sup>H característico de este compuesto.

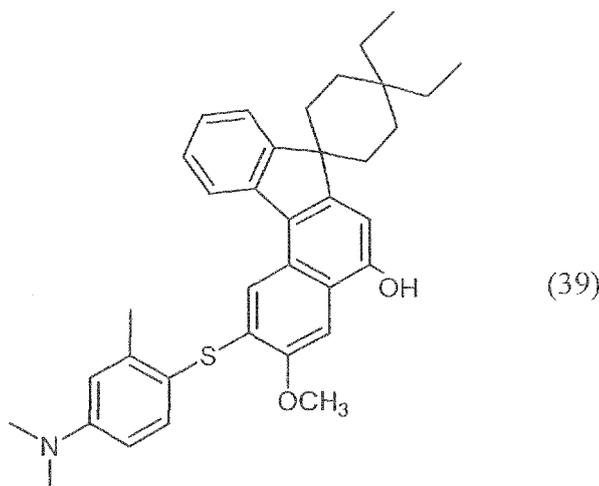
#### Ejemplo 72 (producción del compuesto de naftol)

El Ejemplo 72 es un ejemplo de producción del compuesto de naftol del Ejemplo 28 en la Tabla 11.

Se disolvieron 85,64 g (400 mmol) de 4-bromo-N,N,3-trimetilanilina en 500 ml de éter dietílico y se enfriaron a -78 °C. Se añadieron gota a gota 275,4 ml (440,0 mmol) de n-butil litio (solución de hexano 1,6 M) a esta solución y se agitaron durante 30 minutos. Se añadieron gota a gota 64,1 g de una solución de éter dietílico que contenía 12,82 g (400 mmol) de azufre a esta solución y se agitó a 0 °C durante 3 horas. Después de una reacción, se añadió éter dietílico, la solución de reacción resultante se lavó con agua, el disolvente se retiró, y el producto obtenido se purificó por cromatografía en columna para obtener un derivado de tiobenceno representado por la siguiente fórmula (38) como 33,7 g (140 mmol, rendimiento del 35 %) de un sólido de color amarillo.



El derivado de tiobenceno obtenido y el derivado de benzofenona (21) se acoplaron entre sí, y la operación del Ejemplo 17 se repitió para obtener un compuesto de naftol representado por la siguiente fórmula (39).



La estructura de este compuesto se analizó usando los mismos medios de confirmación de la estructura que en el Ejemplo 17 para su confirmación. La Tabla 19 muestra los valores de análisis elemental, los valores calculados obtenidos a partir de la fórmula estructural y el espectro RMN  $^1\text{H}$  característico de este compuesto.

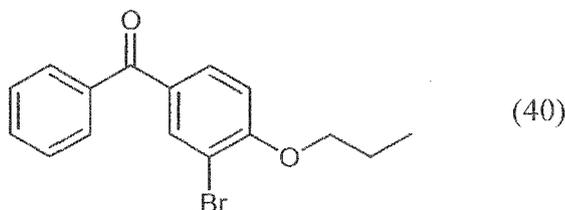
#### 5 Ejemplos 73, 74, 76, 80, 83 y 84 (producción de compuestos de naftol)

El Ejemplo 73 es un ejemplo de producción del compuesto de naftol del Ejemplo 29 en la Tabla 11, el Ejemplo 74 es un ejemplo de producción del compuesto de naftol del Ejemplo 30 en la Tabla 11, el Ejemplo 76 es un ejemplo de producción del compuesto de naftol del Ejemplo 32 en la Tabla 12, el Ejemplo 80 es un ejemplo de producción del compuesto de naftol del Ejemplo 37 en la Tabla 13, el Ejemplo 83 es un ejemplo de producción del compuesto de naftol del Ejemplo 40 en la Tabla 14, y el Ejemplo 84 es un ejemplo de producción del compuesto de naftol del Ejemplo 45 en la Tabla 15. Estos compuestos de naftol se sintetizaron de la misma manera que en el Ejemplo 72 excepto que 2-trifluorobromobenceno, 2-metilbromonaftaleno, 1,2-dimetoxitiobenceno, 3-bromo-4-metilpiridina, 2,6-dimetiltiobenceno y 2-clorobromobenceno se usaron como un material de partida en el Ejemplo 73, los Ejemplos 74, el Ejemplo 76, el Ejemplo 80, el Ejemplo 83 y el Ejemplo 84, respectivamente. Cuando las estructuras de los productos obtenidos se analizaron usando los mismos medios que confirman la estructura que en el Ejemplo 17, se confirmó que eran compuestos de naftol usados en los Ejemplos mostrados en las tablas. La Tabla 19 muestra los valores de análisis elemental, valores calculados obtenidos a partir de las fórmulas estructurales y espectros de RMN  $^1\text{H}$  característico de estos compuestos.

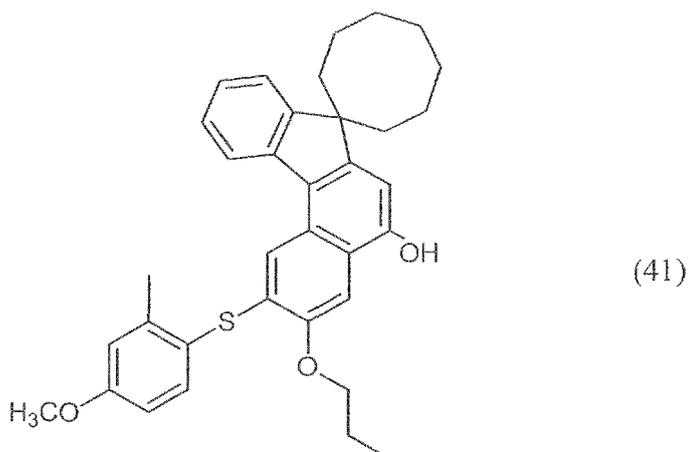
#### Ejemplo 77 (producción del compuesto de naftol)

20 El Ejemplo 77 es un ejemplo de producción del compuesto de naftol del Ejemplo 33 en la Tabla 12.

Se añadieron gota a gota 69,7 g (324,2 mmol) de 1-bromo-2-propoxibenceno a una solución de diclorometano (350 ml) que contenía 51,8 g (388,6 mmol) de cloruro de aluminio y 45,6 g (324,3 mmol) de cloruro de benzoilo que se enfrió a 0 °C. Después de la adición, la solución resultante se agitó durante 2 horas. Después de una reacción, la solución de reacción se lavó con agua, el disolvente se retiró, y el producto obtenido se purificó por cromatografía en columna para obtener un derivado de benzofenona representado por la siguiente fórmula (40) como 67,3 g (210,7 mmol), rendimiento del 65 % de un sólido de color amarillo.



Cuando la operación del Ejemplo 17 se repitió usando el derivado de benzofenona representado por la fórmula (40) anterior y 4-metoxi-2-metiltiobenceno, se obtuvo un compuesto naftol representado por la siguiente fórmula (41).



La estructura del producto obtenido se analizó usando los mismos medios de confirmación de la estructura que en el Ejemplo 17 para su confirmación. La Tabla 19 muestra los valores de análisis elemental, los valores calculados obtenidos a partir de la fórmula estructural y el espectro RMN  $^1\text{H}$  característico de este compuesto.

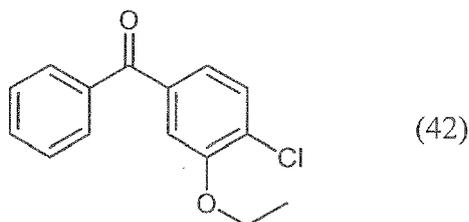
#### 5 Ejemplo 82 (producción del compuesto de naftol)

El Ejemplo 82 es un ejemplo de producción del compuesto de naftol del Ejemplo 39 en la Tabla 13, y el compuesto de naftol se sintetizó de la misma manera que en el Ejemplo 17 excepto que se usó 2-morfolinabromobenceno como material de partida. Cuando la estructura del producto obtenido se analizó usando los mismos medios de confirmación de la estructura que en el Ejemplo 17, se confirmó que era un compuesto de naftol usado en el Ejemplo 10 mostrado en la tabla. La Tabla 19 muestra los valores de análisis elemental, los valores calculados obtenidos a partir de la fórmula estructural y el espectro RMN  $^1\text{H}$  característico de este compuesto.

#### Ejemplo 78 (producción del compuesto de naftol)

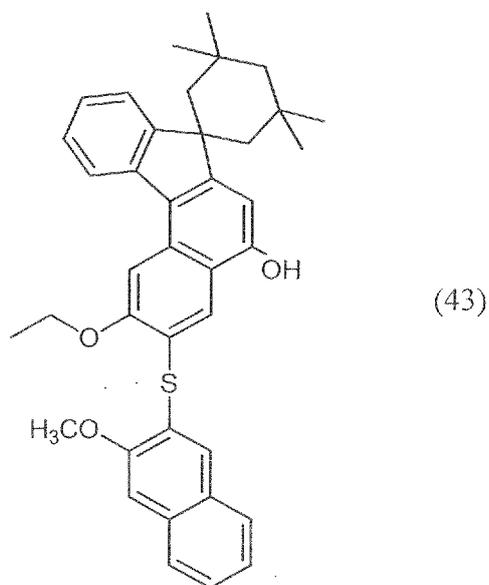
El Ejemplo 78 es un ejemplo de producción del compuesto de naftol del Ejemplo 35 en la Tabla 12.

Se disolvieron 8,7 g (357,06 mmol) de Mg y una pequeña cantidad de yodo en 200 ml de THF, y se añadieron gota a gota 84,6 g (324,6 mmol) de 1-bromo-4-cloro-3-etoxibenceno disuelto en 500 ml de THF a la solución resultante. Después de la adición, la mezcla resultante se calentó a reflujo durante 3 horas para preparar un reactivo de Grignard que después se enfrió a temperatura ambiente. A continuación, se añadió gota a gota un reactivo de Grignard que contenía 50,2 g (357,06 mmol) de cloruro de benzoilo al producto obtenido y se agitó durante 5 horas. Después de una reacción, la solución de reacción se lavó con agua, el disolvente se retiró, y el producto obtenido se purificó por cromatografía en columna para obtener un derivado de benzofenona representado por la siguiente fórmula (42) como 29,6 g (113,6 mmol, rendimiento del 35 %) de un sólido de color blanco.



Se sintetizó 2-metilnaftaleno a partir de 2-metilbromonaftaleno de la misma manera que en el Ejemplo 28, y la operación del Ejemplo 18 se repitió usando éste para obtener un compuesto de naftol representado por la siguiente fórmula (43).

25

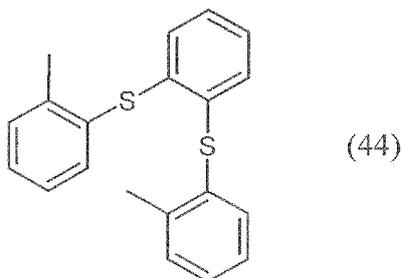


La estructura de este compuesto se analizó usando los mismos medios de confirmación de la estructura que en el Ejemplo 17 para su confirmación. La Tabla 19 muestra los valores de análisis elemental, los valores calculados obtenidos a partir de la fórmula estructural y el espectro RMN  $^1\text{H}$  característico de este compuesto.

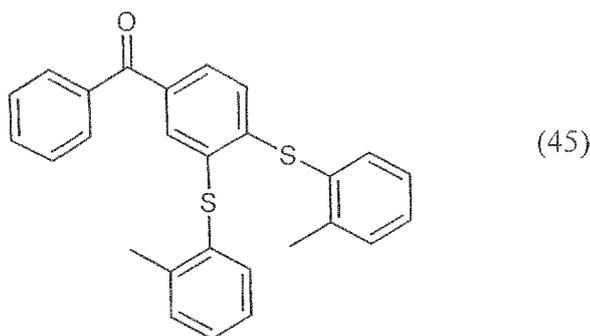
#### 5 Ejemplo 79 (producción del compuesto de naftol)

El Ejemplo 79 es un ejemplo de producción del compuesto de naftol del Ejemplo 36 en la Tabla 13.

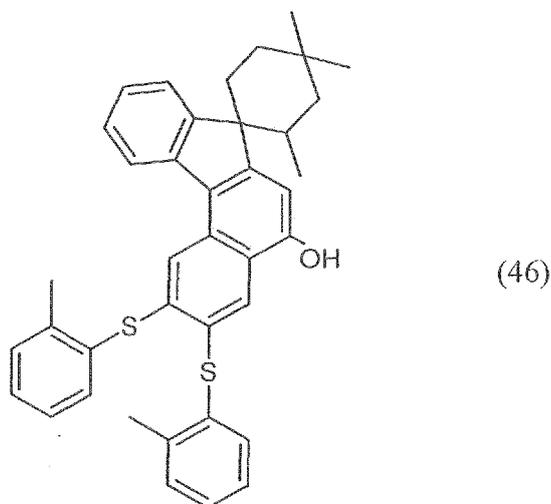
Se disolvieron 94,4 g (400 mmol) de o-dibromobenceno, 221,2 g (1600,0 mmol) de N-etil-N,N-diisopropilamina, 7,3 g (8,0 mmol) de tris(dibencilidenoacetona)dipaladio, 8,9 g (16,0 mmol) de 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno y 109,3 g (880 mmol) de 2-dimetiltiobenceno en 800 ml de tolueno y se calentaron a reflujo durante 3 horas en una atmósfera de argón. Después de una reacción, la solución de reacción se lavó con agua, el disolvente se retiró, y el producto obtenido se purificó por cromatografía en columna para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (44) como 122,5 g (380 mmol, rendimiento del 95 %) de un sólido de color amarillo.



El producto obtenido se acopló con cloruro de benzilo de la misma manera que en el Ejemplo 17 para obtener un derivado de benzofenona representado por la siguiente fórmula (45) como 29,9 g (70 mmol, rendimiento del 20 %) de un sólido de color amarillo.



Cuando la operación del Ejemplo 17 se repitió, se obtuvo un compuesto naftol representado por la siguiente fórmula (46).

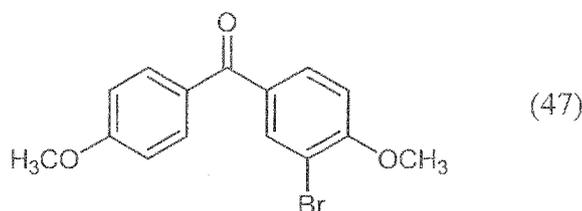


La estructura del compuesto obtenido se analizó usando los mismos medios de confirmación de la estructura que en el Ejemplo 17 para su confirmación. La Tabla 19 muestra los valores de análisis elemental, los valores calculados obtenidos a partir de la fórmula estructural y el espectro RMN  $^1\text{H}$  característico de este compuesto.

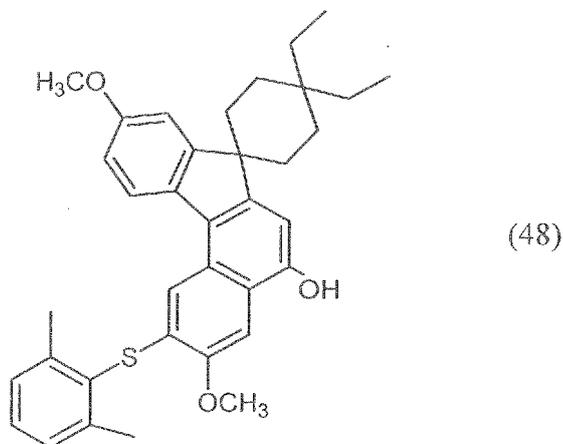
#### 5 Ejemplo 81 (producción del compuesto de naftol)

El Ejemplo 81 es un ejemplo de producción del compuesto de naftol del Ejemplo 38 en la Tabla 13.

Se añadieron gota a gota 60,6 g (324,2 mmol) de 2-bromoanisol a una solución de diclorometano (350 ml) que contenía 51,8 g (388,6 mmol) de cloruro de aluminio y 55,31 g (324,3 mmol) de cloruro de 3-metoxibenzoilo que se enfrió a 0 °C. Después de la adición, la mezcla resultante se agitó durante 2 horas. Después de una reacción, la solución de reacción se lavó con agua, el disolvente se retiró, y el producto obtenido se purificó por cromatografía en columna para obtener un derivado de benzofenona representado por la siguiente fórmula (47) como 67,7 g (210,7 mmol, rendimiento del 65 %) de un sólido de color amarillo.



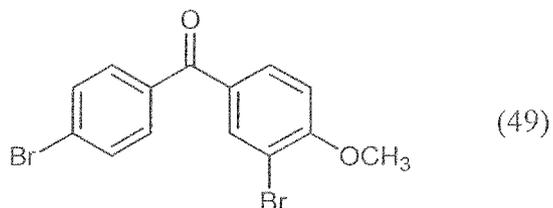
15 Cuando la operación del Ejemplo 17 se repitió, se obtuvo un compuesto naftol representado por la siguiente fórmula (48).



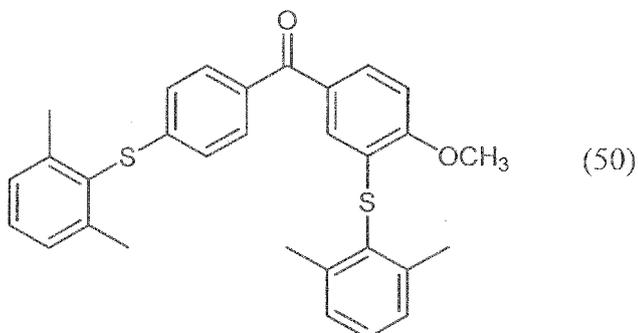
La estructura del compuesto obtenido se analizó usando los mismos medios de confirmación de la estructura que en el Ejemplo 17 para su confirmación. La Tabla 19 muestra los valores de análisis elemental, los valores calculados obtenidos a partir de la fórmula estructural y el espectro RMN  $^1\text{H}$  característico de este compuesto.

**Ejemplo 85 (producción del compuesto de naftol)**

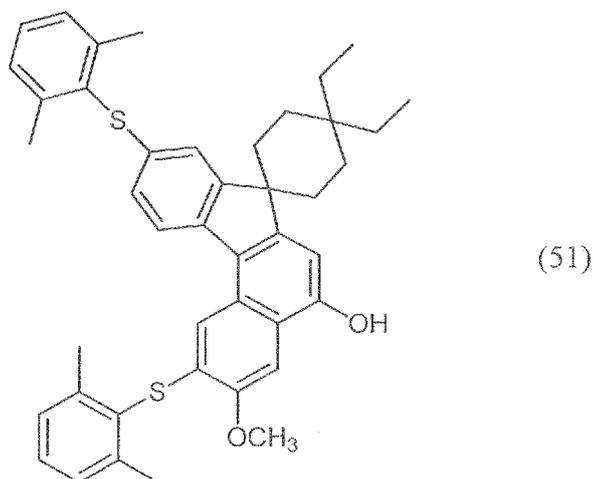
5 El Ejemplo 85 es un ejemplo de producción del compuesto de naftol del Ejemplo 46 en la Tabla 15, y este compuesto de naftol se sintetizó de la misma manera que en el Ejemplo 17. El compuesto de naftol representado por la siguiente fórmula (49) se obtuvo a partir de cloruro de 3-bromobenzóilo como un material de partida a un rendimiento del 40 %.



A continuación, este compuesto de naftol se acopló con 1,2-dimetiltiobenceno de la misma manera que en el Ejemplo 17 para obtener un derivado de benzofenona representado por la siguiente fórmula (50) a un rendimiento del 80 %.



10 Un compuesto de naftol representado por la siguiente fórmula (51) se obtuvo a partir del derivado de benzofenona de fórmula (50) de la misma manera que en el Ejemplo 17.



15 Cuando la estructura del producto obtenido se analizó usando los mismos medios de confirmación de la estructura que en el Ejemplo 17, se confirmó que era un compuesto de naftol usado en el Ejemplo mostrado en la tabla. La Tabla 19 muestra los valores de análisis elemental, valores calculados obtenidos a partir de las fórmulas estructurales y espectros de RMN <sup>1</sup>H característico de estos compuestos.

Tabla 19

Ej. N.º	N.º de compuesto de cromeno usado*	Valores experimentales				Valores calculados				RMN 1H (ppm)
		C	H	N	S	C	H	N	S	
70	9	80,40	7,37		6,15	80,42	7,33		6,13	δ 5,5-9,0 10H
										δ 0,5-4,5 28H
71	11	80,45	7,33		6,14	80,42	7,33		6,13	δ 5,5-9,0 10H
										δ 0,5-4,5 20H
72	13	78,36	7,49	2,54	5,81	78,45	7,55	2,48	5,72	δ 5,5-9,0 9H
										δ 0,5-4,5 32H
73	14	72,55	5,95		5,65	72,57	5,91		5,70	δ 5,5-9,0 11H
										δ 0,5-4,5 22H
74	15	81,47	6,47		6,08	81,47	6,46		6,04	δ 5,5-9,0 13H
										δ 0,5-4,5 21H
75	16	80,62	6,73		6,31	80,59	6,76		6,33	δ 5,5-9,0 10H
										δ 0,5-4,5 24H
76	17	76,21	7,28		5,49	76,25	7,26		5,50	δ 5,5-9,0 10H
										δ 0,5-4,5 32H
77	18	78,04	7,15		5,93	78,03	7,11		5,95	δ 5,5-9,0 10H
										δ 0,5-4,5 28H
78	20	81,78	7,04		5,60	81,75	7,05		5,50	δ 5,5-9,0 13H
										δ 0,5-4,5 27H
79	21	79,83	6,51		10,93	79,82	6,53		10,93	δ 5,5-9,0 15H
										δ 0,5-4,5 23H

(continuación)

Ej. N.º	N.º de compuesto de cromeno usado*	Valores experimentales				Valores calculados				RMN 1H (ppm)
		C	H	N	S	C	H	N	S	
80	22	77,76	6,92	2,75	6,29	77,70	6,93	2,78	6,27	δ 5,5-9,0 10H
										δ 0,5-4,5 25H
81	23	78,22	7,29		5,80	78,24	7,31		5,75	δ 5,5-9,0 9H
										δ 0,5-4,5 31H
82	24	79,10	7,70	2,37	5,41	79,15	7,66	2,37	5,42	δ 5,5-9,0 34H
										δ 0,5-4,5 22H
83	25	78,23	6,83		9,97	78,22	6,85		9,94	δ 5,5-9,0 13H
										δ 0,5-4,5 31H
84	30	74,91	6,29	6,05	6,06	74,95	6,24	6,1	6,06	δ 5,5-9,0 11H
										δ 0,5-4,5 22H
85	31	78,38	7,04		9,73	78,32	7,01		9,75	δ 5,5-9,0 9H
										δ 0,5-4,5 37H
*N.º de compuesto de cromeno obtenido usando un compuesto de naftol Ej.: Ejemplo										

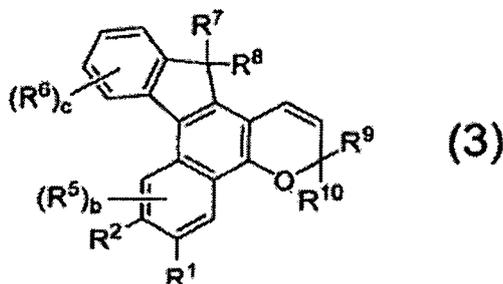
**Efecto de la invención**

5 El compuesto de cromeno de la presente invención tiene alta estabilidad a alta temperatura, excelente durabilidad y alta velocidad de decoloración en comparación con un compuesto convencional que tiene un sustituyente que contiene azufre. El compuesto de cromeno de la presente invención no amarillea y no cambia de tonalidad desarrollada por exposición incluso cuando se dispersa en una matriz sólida de polímero y se mantiene, por ejemplo, a 90 °C durante 3 días. Asimismo, incluso cuando se mantiene a 110 °C durante 12 horas, rara vez cambia.

10 Por lo tanto, por ejemplo, cuando el compuesto de cromeno de la presente invención se utiliza para fabricar una lente fotocromica, puede fabricarse una lente fotocromica cuyo daño térmico en el momento de un tratamiento de superficie se reduce en gran medida y que presenta una durabilidad lo suficientemente alta como para soportar un uso a largo plazo y un rendimiento extremadamente largo que se colorea profundamente rápidamente cuando se mueve fuera y se decolora para volver a su color original rápidamente cuando se vuelve dentro desde fuera.

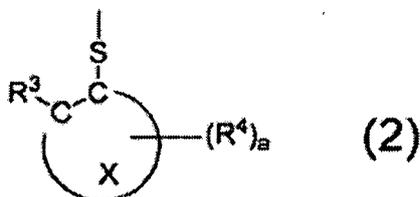
## REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de cromeno que se representa por la siguiente fórmula (3):



en la que

5 (i) cada uno de R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> es un sustituyente que contiene azufre representado por la siguiente fórmula (2);

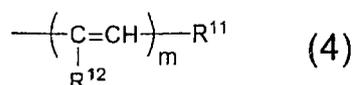


(En la fórmula anterior, el anillo X es un anillo de hidrocarburo aromático o un anillo heterocíclico aromático, cada uno de R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> es independientemente un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo heterocíclico que contiene un átomo de nitrógeno de miembro de anillo y se une al anillo X unido al mismo a través del átomo de nitrógeno, un átomo de halógeno, un grupo ariloxi o un grupo arilo, "a" es un número entero de 0 a 4, y cuando "a" es de 2 a 4, una pluralidad de R<sup>4</sup> pueden ser iguales o diferentes);

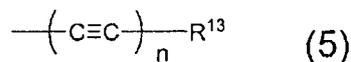
(ii) R<sup>1</sup> es un sustituyente que contiene azufre representado por la fórmula anterior (2) y R<sup>2</sup> es un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo heterocíclico que contiene un átomo de nitrógeno de miembro de anillo y se une al átomo de carbono de la posición 7 a través del átomo de nitrógeno, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo formilo, un grupo hidroxicarbonilo, un grupo alquilcarbonilo, un grupo alcoxicarbonilo, un átomo de halógeno, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi, un grupo ariloxi o un grupo arilo; o

(iii) R<sup>2</sup> es un sustituyente que contiene azufre representado por la fórmula anterior (2) y R<sup>1</sup> es un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo heterocíclico que contiene un átomo de nitrógeno de miembro de anillo y se une al átomo de carbono de la posición 6 a través del átomo de nitrógeno, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo formilo, un grupo hidroxicarbonilo, un grupo alquilcarbonilo, un grupo alcoxicarbonilo, un átomo de halógeno, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi, un grupo ariloxi o un grupo arilo;

R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son cada uno independientemente un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno de miembro de anillo y unido a un anillo aromático unido al mismo a través del átomo de nitrógeno, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo formilo, un grupo hidroxicarbonilo, un grupo alquilcarbonilo, un grupo alcoxicarbonilo, un átomo de halógeno, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi, un grupo ariloxi, un grupo arilo o un sustituyente que contiene azufre representado por la fórmula (2) anterior, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo alcocalquilo, un grupo formilo, un grupo hidroxicarbonilo, un grupo alquilcarbonilo, un grupo alcoxicarbonilo, un átomo de halógeno, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi, un grupo ariloxi o un grupo arilo, y R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup>, junto con el átomo de carbono de la posición 13 unido a los mismos, pueden formar un anillo de hidrocarburo alifático que tiene de 3 a 20 átomos de carbono de miembro de anillo, un anillo policíclico condensado que tiene un anillo de hidrocarburo aromático o un anillo heterocíclico aromático condensado al anillo de hidrocarburo alifático, un anillo heterocíclico que tiene de 3 a 20 átomos de miembro de anillo, o un anillo policíclico condensado que tiene un anillo de hidrocarburo aromático o un anillo heterocíclico aromático condensado al anillo heterocíclico, cada uno de R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> es independientemente un grupo representado por la siguiente fórmula (4), un grupo representado por la siguiente fórmula (5), un grupo arilo, un grupo heteroarilo o un grupo alquilo,



(En la fórmula anterior, R<sup>11</sup> es un grupo arilo o un grupo heteroarilo, R<sup>12</sup> es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un átomo de halógeno, y "m" es un número entero de 1 a 3);



5 (En la fórmula anterior, R<sup>13</sup> es un grupo arilo o un grupo heteroarilo, y "n" es un número entero de 1 a 3), R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> pueden formar un anillo de hidrocarburo alifático junto con el átomo de carbono unido a los mismos, "b" es un número entero de 0 a 2, "c" es un número entero de 0 a 4, cuando "b" es 2, dos R<sup>5</sup> pueden ser iguales o diferentes, y cuando "c" es de 2 a 4, una pluralidad de R<sup>6</sup> pueden ser iguales o diferentes.

10 2. El compuesto de cromeno de acuerdo con la reivindicación 1, en el que, en la fórmula anterior (3), R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> forman un anillo de hidrocarburo alifático junto con el átomo de carbono de la posición 13 unido a los mismos, y el anillo de hidrocarburo alifático tiene de 3 a 20 átomos de carbono de miembro de anillo, y puede tener al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo aralquilo, un grupo arilo y un átomo de halógeno.

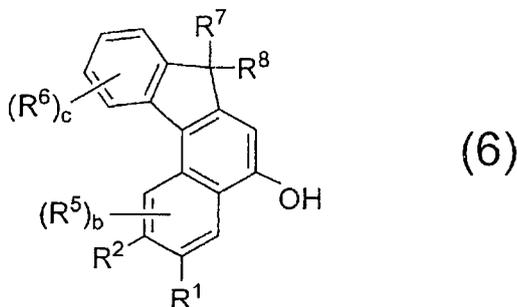
3. Una composición curable fotocromática que comprende el compuesto de cromeno de una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2 y un monómero polimerizable.

15 4. Un artículo óptico fotocromático que tiene un producto moldeado de polímero que comprende el compuesto de cromeno de una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2 dispersado en el mismo como miembro constituyente.

5. El artículo óptico fotocromático de acuerdo con la reivindicación 4 que tiene un cambio de índice de amarilleo ( $\Delta YI$ ) después de mantenerse a 110 °C durante 12 horas de 2 o menos y no cambia sustancialmente de tono desarrollado en el momento de la exposición.

20 6. Un artículo óptico que tiene un sustrato óptico, cuya totalidad o parte de al menos una superficie está cubierta con una película polimérica que comprende el compuesto de cromeno de una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2 dispersado en la misma como miembro constituyente.

7. Un compuesto de naftol representado por la siguiente fórmula (6).



25 (En la fórmula anterior, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, "b" y "c" son como se definen en la fórmula (3) anterior).