



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



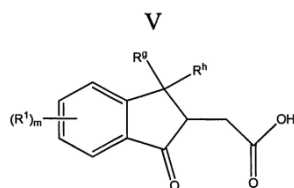
1-0024544

(51)⁷ C07C 51/353; C07D 311/94; C07C 41/26; C07C 43/295; C07C 51/09; C07C 51/373; C07C 51/377; C07C 51/56; C07C 57/34; C07C 59/72; C07C 69/14; C07D 263/14; C07D 307/60; C07C 37/055; C07C 39/42 (13) B

- (21) 1-2013-01808 (22) 14/12/2011
(86) PCT/US2011/064800 14/12/2011 (87) WO2012/082837 21/06/2012
(30) 61/459,617 16/12/2010 US; 13/324,345 13/12/2011 US
(45) 27/07/2020 388 (43) 25/03/2014 312A
(73) TRANSITIONS OPTICAL, INC. (US)
9251 Belcher Road, Pinellas Park, Florida 33728, US
(72) YU, Huayun (US); CHOPRA, Anu (US); VAN GEMERT, Barry (US); XIAO, Wenjing (US).
(74) Công ty Cổ phần Sở hữu công nghiệp INVESTIP (INVESTIP)

(54) PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ HỢP CHẤT NAPHTOL ĐƯỢC NGỪNG TỤ INDENO

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp điều chế hợp chất naphthol được ngưng tụ indeno, bao gồm các bước, theo một số phương án, điều chế hợp chất trung gian axit indanon, có công thức chung V sau:



Đối với công thức V, m nằm trong khoảng từ 0 đến 4, và R¹ đối với mỗi m, R^g và R^h mỗi nhóm có thể độc lập được chọn từ nhóm bao gồm, ví dụ, hydro và hydrocacblyl. Sáng chế cũng đề cập đến phương pháp điều chế hợp chất naphthopyran được ngưng tụ indeno mà bao gồm việc điều chế hợp chất trung gian axit indanon.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp điều chế các hợp chất naphtol được ngưng tụ indeno và các hợp chất có liên quan, như các hợp chất naphtopyran được ngưng tụ indeno đổi màu theo ánh sáng, mà bao gồm việc tạo ra chất trung gian axit indanon.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Hợp chất naphtol được ngưng tụ indeno, bao gồm các ete và este của hợp chất naphtol được ngưng tụ indeno, có nhiều ứng dụng, như làm hợp chất trung gian trong quá trình tổng hợp các hợp chất và hợp chất đổi màu theo ánh sáng, như naphtopyran được ngưng tụ indeno. Các hợp chất đổi màu theo ánh sáng, như naphtopyran được ngưng tụ indeno, khi phản ứng với các bước sóng nhất định của bức xạ điện từ (hoặc “bức xạ quang hóa”), thường trải qua sự chuyển hóa từ một dạng hoặc trạng thái này sang dạng khác, với mỗi dạng có quang phổ hấp thụ đặc trưng hoặc riêng biệt của nó. Thông thường, khi tiếp xúc với bức xạ quang hóa, nhiều vật liệu đổi màu theo ánh sáng bị chuyển từ dạng đóng, tương ứng với trạng thái bất hoạt (hoặc mất màu, ví dụ, gần như không màu) của vật liệu đổi màu theo ánh sáng, sang dạng mở, tương ứng với trạng thái hoạt hóa (hoặc có màu) của vật liệu đổi màu theo ánh sáng. Khi không tiếp xúc với bức xạ quang hóa, vật liệu đổi màu theo ánh sáng này chuyển hóa ngược lại từ trạng thái hoạt hóa (hoặc có màu), về trạng thái bất hoạt (hoặc mất màu). Các chế phẩm và vật dụng, như thấu kính đeo mắt, chứa vật liệu đổi màu theo ánh sáng hoặc có vật liệu đổi màu theo ánh sáng được sử dụng trong đó (ví dụ, ở dạng chế phẩm phủ đổi màu theo ánh sáng) thường thể hiện các trạng thái không màu (ví dụ, trong suốt) và có màu tương ứng với các trạng thái không màu và có màu của vật liệu đổi màu theo ánh sáng được chứa hoặc được sử dụng trong đó.

Hợp chất naphtol được ngưng tụ indeno thường được điều chế bằng sơ đồ tổng hợp bao gồm phản ứng của benzophenon với dialkyl suxinat, mà thường gọi là quá trình phản ứng Stobbe. Khi benzophenon không đối xứng được sử dụng, hỗn hợp của các hợp chất naphtol được ngưng tụ indeno thường có được từ quá trình phản ứng Stobbe này. Hỗn hợp các naphtol được ngưng tụ indeno phải được tách để cô lập naphtol được ngưng tụ indeno mong muốn. Naphtol được ngưng tụ indeno được cô lập sau đó có thể được sử dụng trong các phản ứng tiếp theo (ví dụ, trong việc tổng hợp naphtopyran được ngưng tụ indeno đổi màu theo ánh sáng). Các bước tách và cô lập thường làm giảm đáng kể hiệu suất tương ứng với hợp chất naphtol được ngưng tụ indeno mong muốn.

Một số vật liệu đổi màu theo ánh sáng, như naphtopyran được ngưng tụ indeno đổi màu theo ánh sáng có thể đắt, và về mặt kinh tế, thường mong muốn giảm được chi phí liên quan đến việc tổng hợp các vật liệu này.

Tài liệu sáng chế số WO 2004/061047 A2 đề cập đến thiết bị điện phát quang, thiết bị này bao gồm cực anot và catot nằm xa nhau; và lớp phát ra được đặt nằm giữa cực anot và catot nằm xa nhau này và chứa hợp chất hữu cơ có cấu trúc floren phức hợp được thể hiện bằng một trong số các công thức: (I); (II); hoặc (III) trong đó: X1, X2, X3 và X4 độc lập là giống nhau hoặc khác nhau và bao gồm gốc chứa CH hoặc N; mỗi R1, R2, R3 và R4 là các phần tử thể độc lập là hydro, hoặc alkyl, hoặc alkenyl, hoặc alkynyl, hoặc alkoxy có từ 1 đến 40 nguyên tử cacbon; aryl hoặc aryl được thể có từ 6 đến 60 nguyên tử cacbon; hoặc heteroaryl hoặc heteroaryl được thể có từ 4 đến 60 cacbon; của F, Cl, hoặc Br; hoặc nhóm xyano; hoặc nhóm nitơ; hoặc R3 hoặc R4 hoặc cả hai đều các nhóm mà tạo thành vòng thơm hoặc dị vòng thơm ngưng tụ.

Ngoài ra, tài liệu sáng chế số US 2008/103301 A1 đề cập đến hợp chất đổi màu theo ánh sáng khác nhau về cơ bản là không có các nhóm không no có thể polyme hóa, và bao gồm: a) indeno[2',3':3,4]naphtho[1,2-b]pyran; và b) nhóm không kết hợp không điện tử liên kết ở vị trí 11 của indeno[2',3':3,4]naphtho[1,2-b]pyran. Các phương án thay thế bao gồm các

phần tử thế khác nhau ở các vị trí khác của indeno[2',3':3,4]naphtho[1,2-b]pyran. Tài liệu này cũng đề cập đến các vật dụng đổi màu theo ánh sáng chứa chất nền và một trong số các hợp chất đổi màu theo ánh sáng nêu trên, tiếp xúc với một phần chất nền.

Hơn nữa, tài liệu sáng chế số WO 97/48762 A1 đề cập đến hợp chất naphthopyran được ngưng tụ indeno đổi màu theo ánh sáng mới, ví dụ về các hợp chất naphthopyran có nhóm indeno được thế hoặc không được thế, vị trí 2,1 mà ngưng tụ đến mặt f của phần naphtho của naphthopyran, và có một số phần tử thế ở vị trí 3 của vòng pyran. Các phần tử thế này cũng có thể ở nguyên tử cacbon thứ 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 hoặc 13 của hợp chất. Các hợp chất này có thể được thể hiện bằng công thức biểu đồ (I). Tài liệu này cũng đề cập đến các hợp chất vật chủ hữu cơ polyme mà chứa hoặc được phủ với các hợp chất nêu trên. Các vật dụng trong suốt về mặt quang học như kính dùng cho mặt hoặc kính trong suốt dẻo khác được kết hợp với các hợp chất hoặc tổ hợp của chúng với các hợp chất đổi màu theo ánh sáng bổ sung, ví dụ, các naphthopyran khác, các benzopyran và các hợp chất loại spiro(indolin) cũng được đề cập trong tài liệu này.

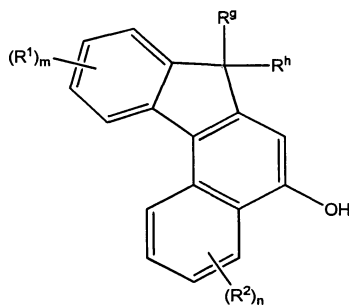
Tồn tại nhu cầu phát triển các phương pháp mới để điều chế hợp chất naphtol được ngưng tụ indeno. Ngoài ra, thường mong muốn rằng các phương pháp mới phát triển này sẽ tạo ra hiệu suất được cải thiện, và các hiệu quả kinh tế so với các phương pháp tổng hợp trước đây.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là nhằm đáp ứng nhu cầu nêu trên.

Cụ thể, sáng chế đề xuất phương pháp điều chế hợp chất naphtol được ngưng tụ indeno có công thức I sau:

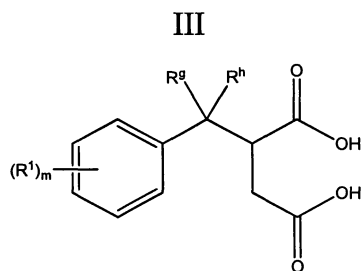
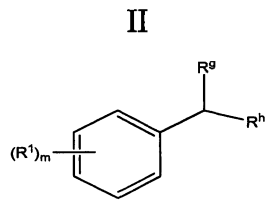
I



Trong công thức I, m và n độc lập được chọn từ 0 đến 4. Cũng trong công thức I, R^1 đối với mỗi m , và R^2 đối với mỗi n , trong từng trường hợp độc lập được chọn từ hydrocacbyl tùy ý được ngắt mạch bởi ít nhất một trong số các nhóm -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -S(O)-, -SO₂-, -N(R₁₁')- trong đó R₁₁' được chọn từ nhóm bao gồm hydro, hydrocacbyl hoặc hydrocacbyl được thế, và hỗn hợp của hai hoặc nhiều nhóm này; hydrocacbyl được thế tùy ý được ngắt mạch bởi ít nhất một trong số các nhóm -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -S(O)-, -SO₂-, -N(R₁₁')- trong đó R₁₁' được chọn từ nhóm bao gồm hydro, hydrocacbyl hoặc hydrocacbyl được thế, và hỗn hợp của hai hoặc nhiều nhóm này; halogen; xyano; và -N(R₁₁')R₁₂', trong đó R₁₁' và R₁₂' độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hydro, hydrocacbyl hoặc hydrocacbyl được thế, hoặc R₁₁' và R₁₂' cùng nhau tạo thành cấu trúc vòng béo và/hoặc thơm (ví dụ, cấu trúc vòng đơn, đa vòng, hoặc vòng ngưng tụ) tùy ý bao gồm ít nhất một nguyên tử khác loại. Các nhóm R^g và R^h của công thức I độc lập được chọn từ nhóm bao gồm, hydro; hydrocacbyl tùy ý được ngắt mạch bởi ít nhất một trong số các nhóm -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -S(O)-, -SO₂-, và -N(R₁₁')- trong đó R₁₁' được chọn từ nhóm bao gồm hydro, hydrocacbyl hoặc hydrocacbyl được thế; và hydrocacbyl được thế tùy ý được ngắt mạch bởi ít nhất một trong số các nhóm -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -S(O)-, -SO₂-, và -N(R₁₁')- trong đó R₁₁' được chọn từ nhóm bao gồm hydro, hydrocacbyl hoặc hydrocacbyl được thế; hoặc R^g và R^h cùng nhau tạo thành cấu trúc vòng tùy ý bao gồm ít nhất một nguyên tử khác loại.

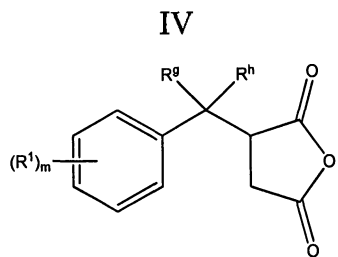
Phương pháp điều chế hợp chất naphtol được ngưng tụ indeno có công thức I bao gồm bước:

(a) cho alkyl benzen có công thức II phản ứng với anhydrite maleic, nhờ đó tạo ra hợp chất trung gian được thể bằng axit suxinic có công thức III:



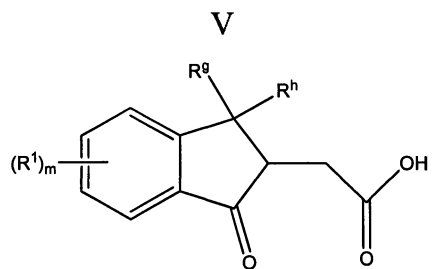
Phương pháp theo sáng chế còn bao gồm bước:

(b) chuyển hóa hợp chất trung gian được thể bằng axit suxinic có công thức III thành hợp chất trung gian được thể bằng anhydrit suxinic có công thức IV,



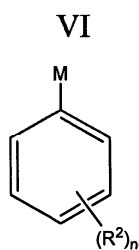
Phương pháp theo sáng chế còn bao gồm bước:

(c) chuyển hóa hợp chất trung gian được thể bằng anhydrit suxinic có công thức IV thành hợp chất trung gian axit indanon có công thức V:

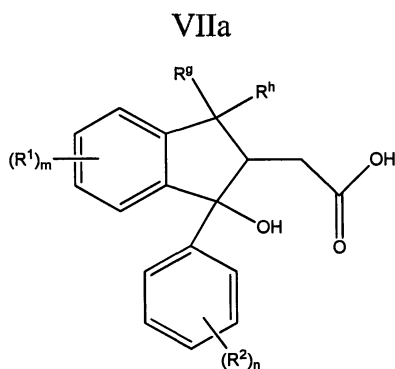


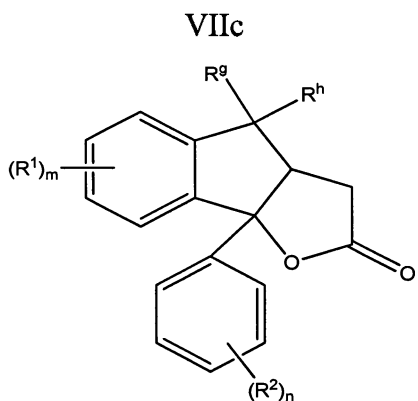
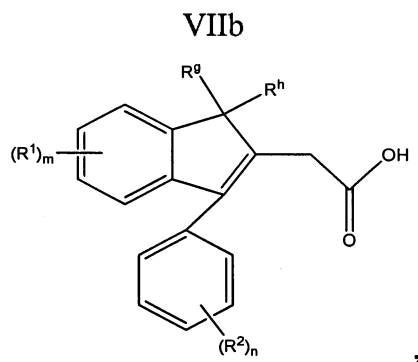
Phương pháp theo sáng chế còn bao gồm bước:

(d) cho hợp chất trung gian axit indanon có công thức V phản ứng với chất ái nhân có công thức VI để tạo ra hợp chất trung gian indanon được thể có ít nhất một trong số các công thức VIIa, VIIb và VIIc:



trong đó M là ion đối bao gồm kim loại được chọn từ Mg, Li, Cu và hỗn hợp của chúng:



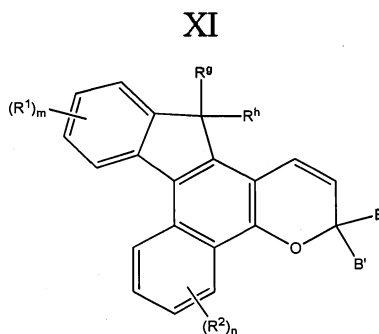


Phương pháp theo sáng chế, còn bao gồm thêm bước:

(e) chuyển hóa hợp chất trung gian indanon được thể có ít nhất một trong số các công thức VIIa, VIIb và VIIc thành hợp chất naphtol được ngưng tụ indeno có công thức I.

Trong các công thức II, III, IV, V, VI, VIIa, VIIb, và VIIc, m, R¹, R², R^g, và R^h trong từng trường hợp độc lập được chọn từ các trị số, khoảng, và nhóm như được mô tả trên đây và sau đây trong công thức I. Theo cách khác, một hoặc nhiều nhóm trong số R¹, R², R^g, và R^h có thể trong từng trường hợp độc lập là một hoặc nhiều tiền chất của các nhóm như được mô tả trên đây và sau đây trong công thức I.

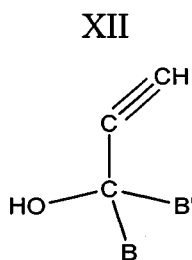
Sáng chế còn đề xuất phương pháp điều chế hợp chất naphtopyran được ngưng tụ indeno có công thức sau XI:



Với hợp chất naphtopyran được ngưng tụ với indeno có công thức XI, m, R¹, n, R², R^g, và R^h trong từng trường hợp độc lập được chọn từ các trị số, khoảng và nhóm như được mô tả trên đây và sau đây trong công thức I, hoặc trong từng trường hợp độc lập là một hoặc nhiều tiền chất của các nhóm như được mô tả trên đây và sau đây trong công thức I.

Các nhóm B và B' của hợp chất naphtopyran được ngưng tụ với indeno có công thức XI độc lập được chọn từ aryl không được thế, aryl được thế, heteroaryl không được thế, heteroaryl được thế, polyalkoxy, và polyalkoxy có nhóm trùng hợp được. Theo các khác, B và B' cùng nhau tạo thành cấu trúc vòng được chọn từ floren-9-yliden không được thế, floren-9-yliden được thế, vòng hydrocacbon một vòng xoắn no, vòng hydrocacbon hai vòng xoắn no, và vòng hydrocacbon ba vòng xoắn no.

Phương pháp điều chế hợp chất naphtopyran được ngưng tụ với indeno có công thức XI, bao gồm bước tạo ra hợp chất naphtol được ngưng tụ với indeno có công thức I như được mô tả trên đây, và cho hợp chất naphtol được ngưng tụ với indeno có công thức I với phản ứng với rượu propargylic có công thức sau XII:



Với rượu propargylic có công thức XII, B và B' mỗi nhóm được chọn từ các nhóm như được mô tả trên đây và sau đây trong công thức XI, hoặc

trong từng trường hợp độc lập là một hoặc nhiều tiền chất của các nhóm như được mô tả trên đây và sau đây trong công thức XI.

Mô tả chi tiết sáng chế

Như được sử dụng trong bản mô tả và trong các yêu cầu bảo hộ, thuật ngữ “bức xạ quang hóa” chỉ bức xạ điện từ có khả năng chuyển hóa hợp chất quang hóa từ dạng hoặc trạng thái này sang dạng hoặc trạng thái khác.

Như được sử dụng trong bản mô tả và các yêu cầu bảo hộ, thuật ngữ “đổi màu theo ánh sáng” việc có chỉ phổ hấp thụ đối với ít nhất bức xạ nhìn thấy thay đổi khi phản ứng với sự hấp thụ ít nhất bức xạ quang hóa. Hơn nữa, như được sử dụng trong bản mô tả thuật ngữ “hợp chất đổi màu theo ánh sáng” chỉ chất bất kỳ được làm thích ứng để thể hiện các tính chất đổi màu theo ánh sáng, tức là được làm thích ứng để có phổ hấp thụ đối với ít nhất bức xạ nhìn thấy thay đổi khi phản ứng với sự hấp thụ ít nhất bức xạ quang hóa, và bao gồm ít nhất một hợp chất đổi màu theo ánh sáng.

Như được sử dụng trong bản mô tả và các yêu cầu bảo hộ, trị số trọng lượng phân tử của polyme, như trong trọng lượng phân tử trung bình trọng lượng (M_w) và trọng lượng phân tử trung bình số (M_n), được xác định bằng phương pháp sắc ký thẩm qua gel bằng cách sử dụng các tiêu chuẩn thích hợp, như tiêu chuẩn polystyren.

Như được sử dụng trong bản mô tả và các yêu cầu bảo hộ, trị số của chỉ số đa phân tán (polydispersity index - PDI) chỉ tỷ lệ giữa trọng lượng phân tử trung bình trọng lượng (M_w) và trọng lượng phân tử trung bình số (M_n) của polyme (tức là, M_w/M_n).

Như được sử dụng trong bản mô tả và các yêu cầu bảo hộ, các nhóm “mạch thẳng hoặc mạch nhánh”, nhưng alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh, được hiểu là bao gồm: nhóm metylen hoặc nhóm metyl; các nhóm mạch thẳng như các nhóm C_2 - C_{20} alkyl mạch thẳng; và các nhóm mạch nhánh thích hợp như các nhóm C_3 - C_{20} alkyl mạch nhánh.

Như được sử dụng trong bản mô tả và các yêu cầu bảo hộ, thuật ngữ “halo” và các thuật ngữ tương tự, nhưng nhóm halo, halogen, và nhóm halogen chỉ F, Cl, Br và/hoặc I, như flo, clo, brom và/hoặc iot.

Trừ khi được chỉ định khác, tất cả các khoảng hoặc tỷ lệ được bộc lộ trong bản mô tả được hiểu là bao gồm bất kỳ và tất cả các khoảng nhỏ hoặc tỷ lệ nhỏ trong đó. Ví dụ, khoảng hoặc tỷ lệ “từ 1 đến 10” cần được xem là bao gồm bất kỳ và tất cả các khoảng nhỏ nằm giữa (và gồm cả) trị số nhỏ nhất 1 và trị số lớn nhất 10; nghĩa là, tất cả các khoảng nhỏ hoặc tỷ lệ nhỏ bắt đầu bằng trị số nhỏ nhất 1 hoặc lớn hơn và kết thúc bằng trị số lớn nhất 10 hoặc nhỏ hơn, như, nhưng không chỉ giới hạn ở, từ 1 đến 6,1, từ 3,5 đến 7,8, và từ 5,5 đến 10.

Như được sử dụng trong bản mô tả và các yêu cầu bảo hộ, trừ khi được chỉ định khác, ký hiệu “ Δ ” chỉ năng lượng nhiệt, như nhiệt được đưa vào và/hoặc duy trì trong phản ứng hóa học.

Như được sử dụng trong bản mô tả và các yêu cầu bảo hộ, thuật ngữ “tiền chất” và các thuật ngữ có liên quan, như “tiền chất” của các nhóm khác nhau, ví dụ, R^1 , R^2 , R^g , R^h , B và B', của các hợp chất và chất trung gian được mô tả trong bản mô tả, ví dụ, hợp chất naphtol được ngưng tụ với indeno có công thức I và hợp chất naphtopyran được ngưng tụ với indeno có công thức XI, chỉ nhóm có thể chuyển hóa, trong một hoặc nhiều bước thành nhóm cuối cùng hoặc nhóm mong muốn. Chỉ nhằm mục đích minh họa không hạn chế, tiền chất của nhóm hydroxyl (-OH) bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, nhóm este của axit cacboxylic (-OC(O)R trong đó R là hydro hoặc hydrocacbyl tùy ý được thế); và tiền chất của nhóm este của axit cacboxylic (-OC(O)R) bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, nhóm hydroxyl (-OH), mà có thể được cho phản ứng, ví dụ, với halogenua của axit cacboxylic, nhưng clorua của axit axetic (hoặc axetyl clorua).

Như được sử dụng trong bản mô tả và các yêu cầu bảo hộ, trừ khi được chỉ định khác, cách thể hiện từ trái sang phải các nhóm liên kết, như các nhóm liên kết hóa trị hai, bao gồm các hướng khác thích hợp như, các hướng từ phải sang trái. Ví dụ, nhưng không giới hạn, cách thể hiện từ trái sang phải

của nhóm liên kết hóa trị hai $-C(O)O-$, bao gồm cả cách thể hiện từ phải sang trái của nó, $-O(O)C-$.

Như được sử dụng trong bản mô tả và trong các yêu cầu bảo hộ, các mao từ "một" bao gồm cả số nhiều trừ khi được hạn chế một cách rõ ràng là một.

Không như trong các ví dụ thực hiện, hoặc khi không có quy định khác, tất cả các số thể hiện số lượng của các thành phần, điều kiện phản ứng, v.v. dùng trong bản mô tả và các yêu cầu bảo hộ được hiểu trong mọi tình huống bằng thuật ngữ "khoảng".

Phương pháp theo sáng chế bước tạo ra hợp chất naphtol được ngưng tụ indeno có công thức I. Các nhóm R^1 , R^2 , R^g và R^h của hợp chất naphtol được ngưng tụ indeno có công thức I, có thể trong từng trường hợp được chọn từ hydrocacbyl, và hydrocacbyl được thể.

Như được sử dụng trong bản mô tả và các yêu cầu bảo hộ thuật ngữ "hydrocacbyl" và các thuật ngữ tương tự, như "phần tử thể hydrocacbyl," chỉ: C_1 - C_{20} alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh (ví dụ, C_1 - C_{10} alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh); C_2 - C_{20} alkenyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh (ví dụ, C_2 - C_{10} alkenyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh); C_2 - C_{20} alkynyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh (ví dụ, C_2 - C_{10} alkynyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh); C_3 - C_{12} xycloalkyl (ví dụ, C_3 - C_{10} xycloalkyl); C_3 - C_{12} heteroxycloalkyl (có ít nhất một nguyên tử khác loại trong vòng); C_5 - C_{18} aryl (bao gồm các nhóm aryl nhiều vòng) (ví dụ, C_5 - C_{10} aryl); C_5 - C_{18} heteroaryl (có ít nhất một nguyên tử khác loại trong vòng thơm); và C_6 - C_{24} aralkyl (ví dụ, C_6 - C_{10} aralkyl).

Các nhóm alkyl đại diện bao gồm nhưng không chỉ giới hạn ở metyl, etyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, sec-butyl, tert-butyl, pentyl, neopentyl, hexyl, heptyl, octyl, nonyl và dexyl. Các nhóm alkenyl đại diện bao gồm nhưng không chỉ giới hạn ở vinyl, alyl và propenyl. Các nhóm alkynyl đại diện bao gồm nhưng không chỉ giới hạn ở etynyl, 1-propynyl, 2-propynyl, 1-butynyl, và 2-butynyl. Các nhóm xycloalkyl đại diện bao gồm nhưng không chỉ giới hạn ở các phần tử thể xyclopropyl, xyclobutyl, xyclopentyl,

xyclohexyl, và xyclooctyl. Các nhóm heteroxycloalkyl đại diện bao gồm nhưng không chỉ giới hạn ở tetrahydrofuranyl, tetrahydropyranyl và piperidiny. Các nhóm aryl đại diện bao gồm nhưng không chỉ giới hạn ở phenyl và naphtyl. Các nhóm heteroaryl đại diện bao gồm nhưng không chỉ giới hạn ở furanyl, pyranly và pyridinyl. Các nhóm aralkyl đại diện bao gồm nhưng không chỉ giới hạn ở benzyl, và phenetyl.

Thuật ngữ “hydrocacbyl được thế” như được sử dụng trong bản mô tả và các yêu cầu bảo hộ chỉ nhóm hydrocacbyl trong đó ít nhất một hydro của nó được thế bằng nhóm không phải hydro, như, nhưng không chỉ giới hạn ở, các nhóm halo, các nhóm hydroxyl, các nhóm ete, các nhóm thiol, các nhóm thio ete, các nhóm axit cacboxylic, các nhóm este của axit cacboxylic, các nhóm axit phosphoric, các nhóm este của axit phosphoric, các nhóm axit sulfonic, các nhóm este của axit sulfonic, các nhóm nitro, các nhóm xyano, các nhóm hydrocacbyl (ví dụ, alkyl, alkenyl, alkynyl, xycloalkyl, heteroxycloalkyl, aryl, heteroaryl, và các nhóm aralkyl), và các nhóm amin, như $-N(R_{11}')(R_{12}')$ trong đó R_{11}' và R_{12}' độc lập được chọn từ hydro, hydrocacbyl và hydrocacbyl được thế.

Thuật ngữ “hydrocacbyl được thế” bao gồm cả các phần tử thế halohydrocacbyl (hoặc hydrocacbyl được thế halo). Thuật ngữ “halohydrocacbyl” như được sử dụng trong bản mô tả và các yêu cầu bảo hộ, và các thuật ngữ tương tự, như hydrocacbyl được thế halo, chỉ rằng ít nhất một nguyên tử hydro của hydrocacbyl (ví dụ, của các nhóm alkyl, alkenyl, alkynyl, xycloalkyl, heteroxycloalkyl, aryl, heteroaryl, và aralkyl) được thay thế bằng nguyên tử halogen được chọn từ clo, brom, flo và iot. Bậc halogen hóa có thể nằm trong khoảng từ ít nhất một nguyên tử hydro được thế bằng nguyên tử halogen (ví dụ, nhóm flometyl) đến halogen hóa hoàn toàn (perhalogen hóa) trong đó tất cả nguyên tử hydro thay thế được của nhóm hydrocacbyl được thay thế bằng nguyên tử halogen (ví dụ, triflometyl hoặc perflometyl). Theo đó, thuật ngữ “nhóm perhalohydrocacbyl” như được sử dụng trong bản mô tả và các yêu cầu bảo hộ chỉ nhóm hydrocacbyl trong đó tất cả các hydro thay thế được đã được thay thế bằng halogen. Ví dụ về cá nhóm perhalohydrocacbyl

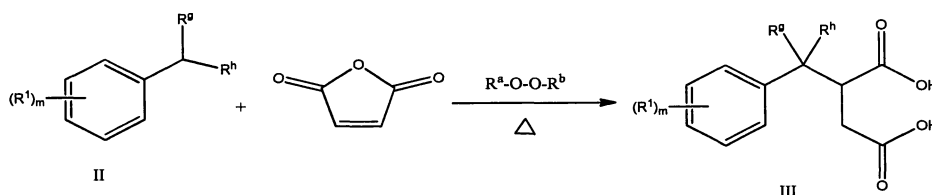
bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, các nhóm phenyl được perhalogen hóa và các nhóm alkyl được perhalogen hóa.

Các nhóm hydrocacbyl và hydrocacbyl được thế mà từ đó có thể chọn R^1 , R^2 , R^g , và R^h , có thể trong từng trường hợp độc lập và tùy ý được ngắt mạch bởi ít nhất một trong số các nhóm -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -S(O)-, -SO₂-, -N(R_{11}')-. Như được sử dụng trong bản mô tả và các yêu cầu bảo hộ, được ngắt mạch bởi ít nhất một trong số các nhóm -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -S(O)-, -SO₂-, -N(R_{11}')-, chỉ việc ít nhất một cacbon của, nhưng không phải tất cả các cacbon của, nhóm hydrocacbyl hoặc nhóm hydrocacbyl được thế, trong từng trường hợp độc lập được thay thế bằng một trong số các nhóm liên kết không chứa cacbon hóa trị hai đã nêu. Các nhóm hydrocacbyl và hydrocacbyl được thế có thể được ngắt mạch bởi hai hoặc nhiều nhóm liên kết nêu trên, mà có thể liên kết với nhau hoặc tách riêng bởi một hoặc nhiều cacbon.

Các nhóm các nhau của hợp chất naphthol được ngưng tụ indeno, các hợp chất trung gian và naphthopyran được ngưng tụ indeno được điều chế và sử dụng trong các phương pháp theo sáng chế, sẽ được mô tả chi tiết hơn dưới đây.

Phương pháp điều chế hoặc tổng hợp naphthol được ngưng tụ indeno có công thức I, theo sáng chế, bao gồm bước tạo ra hợp chất trung gian được thế bằng axit suxinic có công thức III, bằng cách cho alkyl benzen có công thức II phản ứng với anhydrit maleic. Phản ứng này thường được tiến hành với sự có mặt của chất tạo gốc tự do, như peroxit, và trong các điều kiện thích hợp, như có hồi lưu, như được thể hiện trong Sơ đồ 1 sau.

Sơ đồ 1



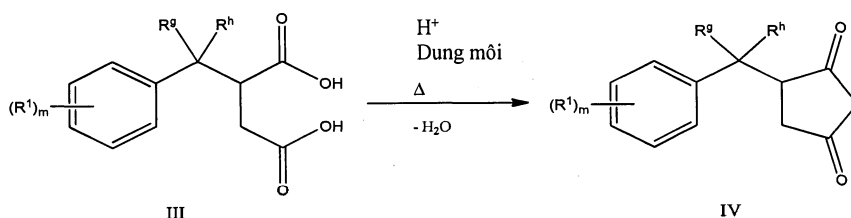
Peroxit trong Sơ đồ-1 thường là peroxit bishydrocacbyl có công thức, $R^a-O-O-R^b$, trong đó các nhóm R^a và R^b từng nhóm có thể độc lập được chọn từ

hydrocacbyl và hydrocacbyl được thế, như C₁-C₁₀ alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh hoặc C₁-C₅ alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh (ví dụ, metyl, etyl, n-propyl, iso-propyl, n-butyl, iso-butyl, và tert-butyl). Theo một số phương án của sáng chế, R^a và R^b của peroxit trong Sơ đồ 1 mỗi nhóm được chọn từ tert-butyl. Sự hồi lưu có thể được tiến hành trong các điều kiện thích hợp, bao gồm, ví dụ áp suất giảm, áp suất môi trường, và/hoặc áp suất tăng. Thông thường, sự hồi lưu mà ở đó tạo ra hợp chất trung gian được thế bằng axit succinic có công thức III, được thực hiện trong các điều kiện áp suất môi trường (ví dụ, khoảng 1 atm), trong khi khuấy trộn (ví dụ, trong dòng khí nitơ thổi qua), và nhiệt độ cao, như từ 50°C đến 200°C, hoặc từ 60°C đến 180°C, hoặc từ 80°C đến 150°C.

Alkyl benzen có công thức II có thể được sử dụng làm cả chất phản ứng và dung môi trong phản ứng được thể hiện trên Sơ đồ 1, và/hoặc có thể dùng dung môi không phản ứng riêng rẽ. Thông thường, sau khi hoàn thành phản ứng, dung môi và alkyl benzen dư, nếu có, được loại bỏ bằng cách cất phần nhẹ dưới áp suất giảm, để lại hợp chất trung gian được thế bằng axit succinic có công thức III thô trong bình phản ứng. Hợp chất trung gian được thế bằng axit succinic có công thức III thô có thể được phân tách tiếp hoặc theo cách khác tinh chế bằng các phương pháp đã biết trong lĩnh vực này, hoặc được sử dụng ở dạng thô của nó ở bước tiếp theo trong trình tự tổng hợp.

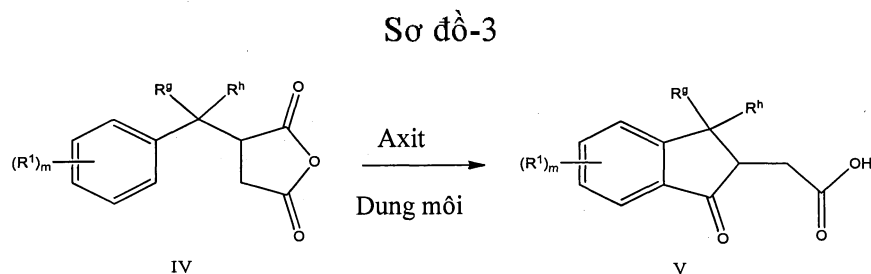
Ở bước tiếp theo của phương pháp theo sáng chế, hợp chất trung gian được thế bằng axit succinic có công thức III được chuyển hóa thành hợp chất trung gian được thế bằng anhydrit succinic có công thức IV. Bước chuyển hóa thường được thực hiện với sự có mặt của axit Brønsted (hoặc axit proton), như axit sulfonic, và trong các điều kiện thích hợp, như với hồi lưu, như được thể hiện trên Sơ đồ 2 sau.

Sơ đồ-2



Theo Sơ đồ-2, axit Brønsted (được thể hiện bằng H^+) thường là axit mạnh, như axit sulfonic (ví dụ, axit dodecyl benzen sulfonic, DBSA). Theo một số phương án, chất xúc tác dị thể có thể được sử dụng trong phản ứng được thể hiện trên Sơ đồ-2. Ví dụ về các chất xúc tác dị thể bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, các olefin được perhalogen hóa chức axit sulfonic, như polytetrafluorethylen chức axit sulfonic sẵn có trên thị trường với tên thương mại NAFION H của E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc. Dung môi có thể được chọn từ dung môi thích hợp bất kỳ mà từ đó sản phẩm anhydrit IV có thể được tách ra, như xylen. Sự hồi lưu có thể được thực hiện trong các điều kiện đã biết trong lĩnh vực này, như được mô tả trong Sơ đồ-1 trên đây. Khi phản ứng/sự chuyển hóa diễn ra, nước được loại bỏ khỏi bình phản ứng, và thường được thu gom và đo. Thông thường, sau khi hoàn thành phản ứng, dung môi được loại bỏ bằng cách cất phần nhẹ dưới áp suất giảm, để lại hợp chất trung gian được thể bằng anhydrit succinic có công thức IV thô trong bình phản ứng. Hợp chất trung gian được thể bằng anhydrit succinic có công thức IV thô có thể được phân tách tiếp hoặc theo các khác tính chế theo các phương pháp đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này, hoặc được sử dụng ở dạng thô của nó trong bước tiếp theo của trình tự tổng hợp.

Sau đó, hợp chất trung gian được thể bằng anhydrit succinic có công thức IV được chuyển hóa thành hợp chất trung gian axit indanon có công thức V, trong bước tiếp theo của phương pháp theo sáng chế, như được thể hiện trên Sơ đồ-3.



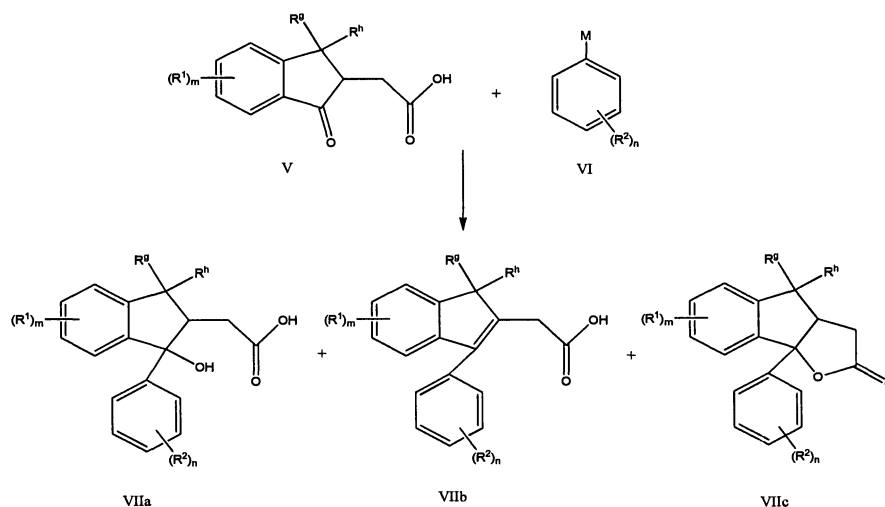
Bước chuyển hóa hợp chất trung gian được thể bằng anhydrit succinic có công thức IV thành hợp chất trung gian axit indanon có công thức V, được thể hiện trên Sơ đồ-3, thường được thực hiện với sự có mặt của axit, như một

hoặc nhiều axit Lewis và/hoặc một hoặc nhiều axit Brønsted. Ví dụ về axit mà có thể được sử dụng trong bước chuyển hóa được thể hiện trên Sơ đồ-3 bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở: nhôm clorua (AlCl_3); thiếc clorua (SnCl_4); $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ (bismut tris-triflat); ít nhất một axit phosphoric, bao gồm nhưng không chỉ giới hạn ở axit orthophosphoric (H_3PO_4) và/hoặc axit polyphosphoric; và hỗn hợp của chúng. Theo một số phương án của sáng chế, bước chuyển hóa được thể hiện trên Sơ đồ-3 được tiến hành với sự có mặt của axit Lewis, như nhôm clorua (AlCl_3). Bước chuyển hóa được thể hiện trên Sơ đồ-3 thường được thực hiện với sự có mặt của dung môi thích hợp, như dung môi được halogen hóa, mà từ đó có thể tách hợp chất trung gian axit indanon V. Ví dụ về các dung môi được halogen hóa bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở các $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkan được halogen hóa, như diclometan (DCM). Bước chuyển hóa được thể hiện trên Sơ đồ-3 cũng thường được thực hiện trong các điều kiện áp suất môi trường (ví dụ, khoảng 1 atm), trong khi quyền trợ (ví dụ, trong dòng khí nitơ thổi qua), và nhiệt độ thích hợp, như từ -15°C đến 50°C , hoặc từ -10°C đến 40°C , hoặc từ 0°C đến 30°C . Bước chuyển hóa hợp chất trung gian được thể bằng anhydrit suxinic có công thức IV thành hợp chất trung gian axit indanon có công thức V, như được thể hiện trên Sơ đồ-3, thường gọi là phản ứng Friedel-Crafts nội phân tử.

Bước chuyển hóa được thể hiện trên Sơ đồ-3 thường tạo ra hỗn hợp các hợp chất, mà từ đó thường có thể tách được hợp chất trung gian axit indanon có công thức V. Việc tách hợp chất trung gian axit indanon có công thức V có thể được thực hiện theo các phương pháp đã biết trong lĩnh vực này. Theo một số phương án của sáng chế, hợp chất trung gian axit indanon có công thức V được tách bằng phương pháp sắc ký, theo các phương pháp đã biết trong lĩnh vực này.

Trong bước tiếp theo phương pháp theo sáng chế, hợp chất trung gian axit indanon có công thức V được cho phản ứng với chất ái nhân có công thức VI để tạo ra hợp chất trung gian indanon được thể có ít nhất một trong số các công thức VIIa, VIIb và VIIc, như được thể hiện trên Sơ đồ-4 sau.

Sơ đồ-4



Như đã thảo luận trên đây, M của chất ái nhân có công thức VI, là ion đối, và cụ thể là cation, bao gồm kim loại được chọn từ Mg, Li, Cu, và hỗn hợp của hai hoặc nhiều nhóm này. Thông thường, ion đối M cũng bao gồm halogen, và có thể có công thức MX^+ . Theo một số phương án của sáng chế, ion đối M bao gồm Mg và halogen, như Cl (ví dụ, $MgCl^+$).

Theo một số phương án của sáng chế, chất ái nhân có công thức VI là chất phản ứng Grignard, và phản ứng được thể hiện bằng Sơ đồ-4 là phản ứng Grignard, được thực hiện trong các điều kiện phản ứng Grignard. Phản ứng được thể hiện bằng Sơ đồ-4 thường được thực hiện với sự có mặt của dung môi thích hợp, như tetrahydrofuran (THF), và trong các điều kiện áp suất môi trường (ví dụ, khoảng 1 atm), trong khí quyển trơ (ví dụ, trong dòng khí nitơ thổi qua), tại nhiệt độ thích hợp, như từ -80°C đến 80°C , hoặc từ -20°C đến 60°C , hoặc từ 0°C đến 20°C , và tùy ý ở nhiệt độ cao, như trong các điều kiện hồi lưu.

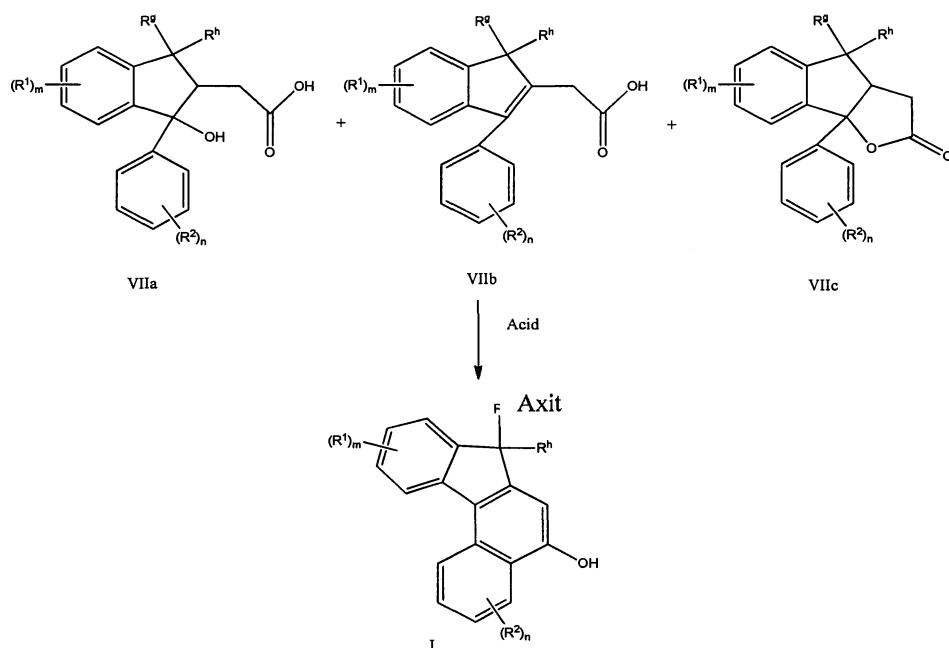
Cũng theo Sơ đồ-4, nhóm axit cacboxylic của hợp chất trung gian axit indanon có công thức V thường bắt hoạt một đương lượng mol chất ái nhân có công thức VI. Để bắt hoạt được, chất ái nhân bổ sung có công thức VI được bổ sung vào bình phản ứng. Theo một số phương án, với mỗi mol hợp chất trung gian axit indanon có công thức V, hai mol chất ái nhân có công thức VI được bổ sung vào hoặc có trong bình phản ứng. Theo các phương án tiếp theo của

sáng chế, nhóm axit cacboxylic của hợp chất trung gian axit indanon được bảo vệ, ví dụ được chuyển hóa thành nhóm oxazolin, như được thảo luận tiếp dưới đây.

Hợp chất trung gian indanon được thể có ít nhất một trong số các công thức VIIa, VIIb và VIIc có thể được tách theo các phương pháp đã biết trong lĩnh vực này, hoặc sử dụng ở dạng thô trong bước tiếp theo của phương pháp theo sáng chế. Hợp chất trung gian indanon được thể có ít nhất một trong số các công thức VIIa, VIIb và VIIc thường được tách và tùy ý tinh chế tiếp (ví dụ, bằng các phương pháp sắc ký cột đã biết trong lĩnh vực này) trước bước tiếp theo của phương pháp tổng hợp.

Hợp chất trung gian indanon được thể có ít nhất một trong số các công thức VIIa, VIIb và VIIc được chuyển hóa thành hợp chất naphтол được ngưng tụ indeno có công thức I, ở bước tiếp theo của phương pháp theo sáng chế. Việc chuyển hóa này có thể được thực hiện về cơ bản trong một bước với sự có mặt của axit Brønsted, như được thể hiện bằng Sơ đồ-5 sau.

Sơ đồ-5

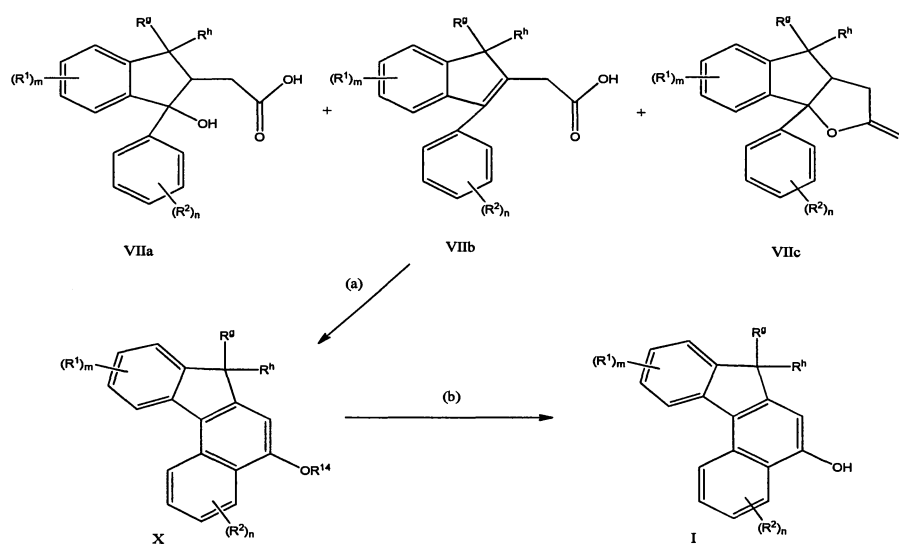


Việc chuyển hóa/phản ứng được thể hiện bằng Sơ đồ-5 thường được tiến hành trong các điều kiện nhiệt độ cao, ví dụ ở nhiệt độ từ 20°C đến 200°C, hoặc từ 50°C đến 150°C, hoặc từ 80°C đến 120°C, trong các điều kiện áp suất môi trường (ví dụ, khoảng 1 atm), và trong khí quyển trơ, như trong dòng khí nitơ thổi qua. Ví dụ về các axit Brønsted mà có thể được sử dụng trong bước chuyển hóa được thể hiện bằng Sơ đồ-5 bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, các axit cacboxylic (ví dụ, axit axetic, propionic, và/hoặc butanoic), các axit sulfonic (ví dụ, $R-S(O)(O)-OH$, trong đó R được chọn từ hydrocacbyl hoặc hydrocacbyl được thế, như perhalohydrocacbyl), các axit phosphoric (ví dụ, axit orthophosphoric, một hoặc nhiều axit polyphosphoric, và/hoặc hỗn hợp có liên quan của chúng), và hỗn hợp của chúng. Axit Brønsted có thể có mặt với lượng xúc tác, lượng đẳng mol hoặc lượng dư, tùy thuộc một phần việc chọn (các) axit Brønsted, như từ 0,01 đến 50 mol, dựa trên tổng số mol của hợp chất trung gian indanon được thế có ít nhất một trong số các công thức VIIa, VIIb và VIIc.

Theo một số phương án của sáng chế, bước chuyển hóa hợp chất trung gian indanon được thế có ít nhất một trong số các công thức VIIa, VIIb và

VIIc thành hợp chất naphtol được ngưng tụ indeno có công thức I, được thực hiện trong hai bước. Ban đầu, hợp chất trung gian naphto được ngưng tụ indeno có công thức X được tạo ra, hợp chất này sau đó được cho phản ứng với axit Brønsted để tạo ra hợp chất naphtol được ngưng tụ indeno có công thức I, như được thể hiện trên Sơ đồ-6 sau.

Sơ đồ-6



Theo Sơ đồ-6, nhóm R¹⁴ của hợp chất trung gian naphto được ngưng tụ indeno có công thức X được chọn từ -C(O)-R¹⁵ và -S(O)(O)R¹⁵, trong đó R¹⁵ trong từng trường hợp độc lập được chọn từ hydrocacbyl (ví dụ, C₁-C₁₀ alkyl) và halohydrocacbyl (ví dụ, C₁-C₁₀ perhaloalkyl).

Bước chuyển hóa hoặc phản ứng ban đầu ở bước-(a) của Sơ đồ-6, thường được tiến hành với sự có mặt của hợp chất được chọn từ halogenua của axit cacboxylic, anhydrite của axit cacboxylic, sulfonyl halogenua, sulfonyl anhydrit và hỗn hợp của chúng. Halogenua của axit cacboxylic, anhydrite của axit cacboxylic, và/hoặc sulfonyl halogenua thường có mặt với lượng ít nhất bằng mol so với hợp chất trung gian indanon được thể có ít nhất một trong số các công thức VIIa, VIIb và VIIc. Các halogenua của axit cacboxylic mà có thể được sử dụng ở bước-(a), có thể có cấu trúc, R^c-C(O)-X, trong đó R^c được chọn từ hydrocacbyl hoặc hydrocacbyl được thế, và X được chọn từ halogen (ví dụ, Cl). Các sulfonyl halogenua mà có thể được sử dụng ở bước-(a), có thể

có cấu trúc, $R^c-S(O)(O)-X$, trong đó R^c được chọn từ hydrocacbyl hoặc hydrocacbyl được thế, và X được chọn từ halogen (ví dụ, Cl). Các sulfonyl anhydrit mà có thể được sử dụng ở bước-(a), có thể có cấu trúc, $R^d-S(O_2)-O-(O_2)S-R^e$ trong đó R^d và R^e độc lập được chọn từ hydro, hydrocacbyl, và hydrocacbyl được thế (ví dụ, halohydrocacbyl, như C_1-C_{10} perhaloalkyl, ví dụ, $-CF_3$). Các anhydrite của axit cacboxylic mà có thể được sử dụng ở bước-(a), có thể có cấu trúc, $R^d-C(O)-O-C(O)-R^e$, trong đó R^d và R^e độc lập được chọn từ hydro, hydrocacbyl, và hydrocacbyl được thế (ví dụ, halohydrocacbyl, như C_1-C_{10} perhaloalkyl, ví dụ, $-CF_3$).

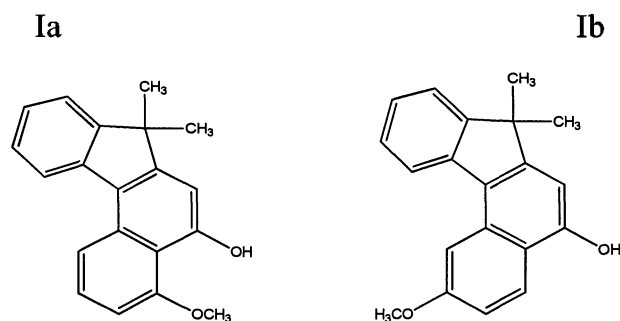
Bước chuyển hóa ban đầu hoặc phản ứng đóng vòng ở bước-(a) của Sơ đồ-6, theo cách khác có thể được thực hiện với sự có mặt của chất xúc tác thích hợp. Theo một số phương án của sáng chế, bước-(a) của Sơ đồ-6 được tiến hành với sự có mặt của $Bi(SO_3CF_3)_3$ với lượng xúc tác, mà có thể có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,01 mol, tính theo tổng số mol hợp chất trung gian indanon được thế có ít nhất một trong số các công thức VIIa, VIIb, và VIIc.

Hợp chất trung gian naphto được ngưng tụ indeno có công thức X được chuyển hóa thành hợp chất naphtol được ngưng tụ indeno có công thức I ở bước (b) của Sơ đồ-6 với sự có mặt của axit Brønsted. Axit Brønsted có thể được chọn từ các hydro halogenua (HX , trong đó X là halogen) như HCl , và/hoặc các axit cacboxylic. Axit Brønsted thường có mặt với lượng dư so với lượng hợp chất trung gian naphto được ngưng tụ indeno có công thức X. Ví dụ, việc chuyển hóa ở bước (b) có thể được thực hiện với sự có mặt của axit hydro halogenua đặc, như HCl đặc. Việc chuyển hóa ở bước-(b) thường được tiến hành với sự có mặt của dung môi, như metanol, trong các điều kiện nhiệt độ cao, ví dụ ở nhiệt độ từ $20^\circ C$ đến $200^\circ C$, hoặc từ $50^\circ C$ đến $150^\circ C$, hoặc từ $80^\circ C$ đến $120^\circ C$, trong các điều kiện áp suất môi trường (ví dụ, khoảng 1 atm), và trong khí quyển trơ, như trong dòng khí nitơ thổi qua.

Tùy thuộc vào vị trí trên vòng, loại và số nhóm R^2 của hợp chất trung gian indanon được thế có ít nhất một trong số các công thức VIIa, VIIb và VIIc, có thể thu được hỗn hợp hợp chất naphtol được ngưng tụ indeno có công

thức I theo phương pháp theo sáng chế. Một hoặc nhiều chất đồng phân cấu trúc trong hỗn hợp hợp chất naphtol được ngưng tụ indeno có thể được tách bằng các phương pháp đã biết trong lĩnh vực này, như các phương pháp sắc ký. Theo cách khác, hỗn hợp hợp chất naphtol được ngưng tụ indeno có thể được để đó chưa xử lý.

Ví dụ minh họa, nếu R^g và R^h mỗi nhóm là metyl ($-\text{CH}_3$), m là 0, n là 1, và R^2 là nhóm metoxy ($-\text{OCH}_3$) ở vị trí số 3 trên vòng của hợp chất trung gian indanon được thể có ít nhất một trong số các công thức VIIa, VIIb và VIIc, phương pháp theo sáng chế có thể tạo ra hai chất đồng phân cấu trúc của hợp chất naphtol được ngưng tụ indeno, như các chất có công thức Ia và Ib sau.

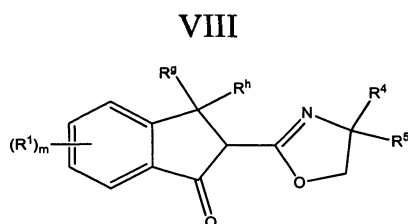


Hợp chất naphtol được ngưng tụ indeno có các công thức Ia và Ib có thể có lượng tương đối thay nằm khoảng rộng. Ví dụ naphtol được ngưng tụ indeno có công thức Ia có thể có lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 99% mol, hoặc từ 20 đến 80% mol, hoặc từ 30 đến 70% mol, và hợp chất naphtol được ngưng tụ indeno có công thức Ib có lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 99% mol, hoặc từ 20 đến 80% mol, hoặc từ 30 đến 70% mol, trong từng trường hợp theo tổng số mol của naphtol được ngưng tụ indeno có công thức Ia và Ib. Theo một số phương án, hợp chất naphtol được ngưng tụ indeno có công thức Ia có thể có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 15 đến 35% mol (ví dụ, khoảng 30% mol), và hợp chất naphtol được ngưng tụ indeno có công thức Ib có thể có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 65 đến 85% mol (ví dụ, khoảng

70% mol), trong từng trường hợp theo tổng số mol của hợp chất naphthol được ngưng tụ indeno có công thức Ia và Ib.

Phương pháp theo sáng chế có thể tạo ra hợp chất naphthol được ngưng tụ indeno có công thức I với hiệu suất thay đổi trong khoảng rộng. Ví dụ phương pháp theo sáng chế có thể tạo ra hợp chất naphthol được ngưng tụ indeno có công thức I với hiệu suất nằm trong khoảng từ 1 đến 85% mol, theo số mol lý thuyết của hợp chất naphthol được ngưng tụ indeno mà có thể được tạo ra. Thông thường, phương pháp theo sáng chế có thể tạo ra hợp chất naphthol được ngưng tụ indeno với hiệu suất nằm ít nhất là 50% mol, như từ 50 đến 85% mol, hoặc từ 60 đến 75% mol, tính theo số mol lý thuyết của hợp chất naphthol được ngưng tụ indeno mà có thể được tạo ra.

Theo một số phương án của sáng chế, nhóm axit cacboxylic của hợp chất trung gian axit indanon có công thức V, có thể được bảo vệ để tối thiểu hóa hoặc ngăn phản ứng giữa nhóm axit cacboxylic được bảo vệ và chất ái nhân có công thức VI. Theo một số phương án, hợp chất trung gian axit indanon có công thức V được chuyển hóa thành hợp chất trung gian indanon oxazolin có công thức sau VIII.

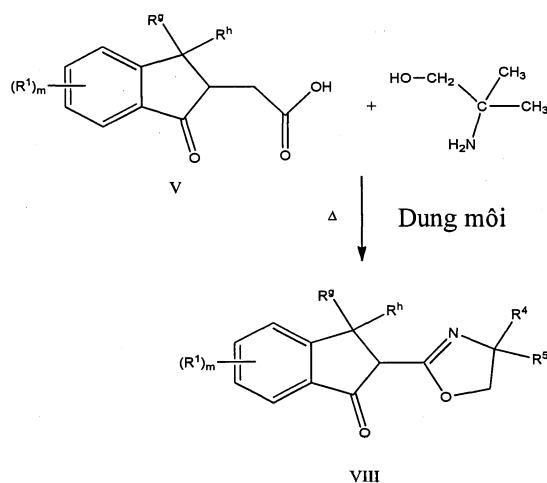


Với hợp chất trung gian indanon oxazolin có công thức VIII, m, R¹, R^g, và R^h trong từng trường hợp độc lập được chọn từ các trị số, khoảng, và nhóm như được mô tả trên đây và sau đây trong công thức I, hoặc trong từng trường hợp độc lập là một hoặc nhiều tiền chất của các nhóm như được mô tả trên đây và sau đây trong công thức I. Cũng trong công thức VIII, R⁴ và R⁵ độc lập được chọn từ hydro, hydrocacblyl và hydrocacblyl được thế.

Hợp chất trung gian indanon oxazolin có công thức VIII có thể được tạo ra bằng các phương pháp thích hợp. Theo một số phương án, hợp chất

trung gian indanon oxazolin có công thức VIII có thể được tạo ra bằng phản ứng của hợp chất trung gian axit indanon có công thức V với rượu amino, như 2-amino-2-metyl-3-hydroxy propan, như được thể hiện bằng Sơ đồ-7 sau.

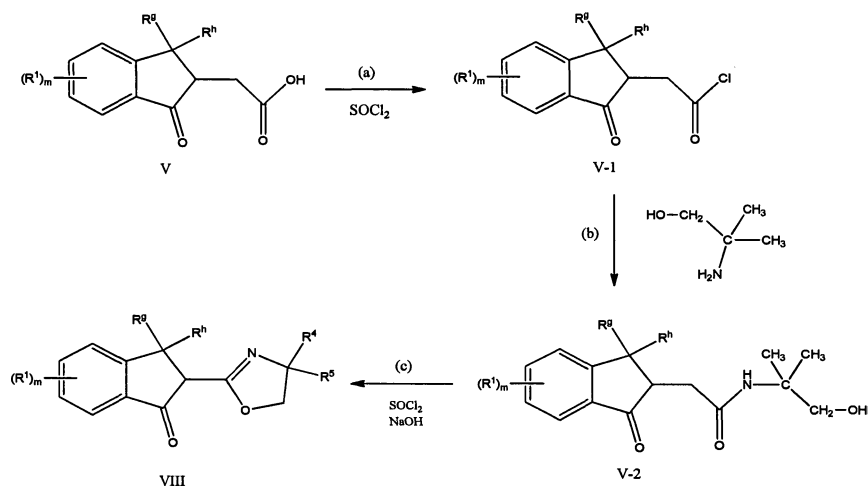
Sơ đồ-7



Phản ứng được minh họa trên Sơ đồ-7 thường được tiến hành với sự có mặt của dung môi thích hợp, như xylen, và trong các điều kiện hồi lưu thích hợp.

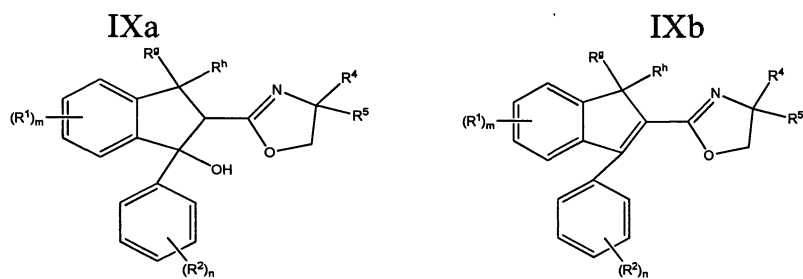
Hợp chất trung gian indanon oxazolin có công thức VIII theo cách khác có thể được tạo ra bằng sơ đồ tổng hợp nhiều bước bao gồm việc tạo ra hợp chất trung gian halogenua của axit cacboxylic, như được thể hiện trên Sơ đồ-8 sau.

Sơ đồ-8



Ở bước (a) của Sơ đồ-8, thionyl clorua (SOCl_2) được cho phản ứng với hợp chất trung gian axit indanon có công thức V trong các điều kiện đã biết trong lĩnh vực này, để tạo ra hợp chất trung gian indanon clorua axit có công thức V-1. Hợp chất trung gian indanon clorua axit có công thức V-1 sau đó được cho phản ứng ở bước (b) với rượu amino, như 2-amino-2-metyl-3-hydroxy propan, để tạo ra hợp chất trung gian indanon amit chức hydroxyl có công thức V-2. Ở bước (c), hợp chất trung gian indanon amit chức hydroxyl có công thức V-2 được đóng vòng để tạo ra hợp chất trung gian indanon oxazolin có công thức VIII với sự có mặt của thionyl clorua và bazơ, như natri hydroxit.

Hợp chất trung gian indanon oxazolin có công thức VIII được cho phản ứng với chất ái nhân có công thức VI, để tạo ra hợp chất trung gian indanon oxazolin được thể có ít nhất một trong số các công thức IXa và IXb sau.

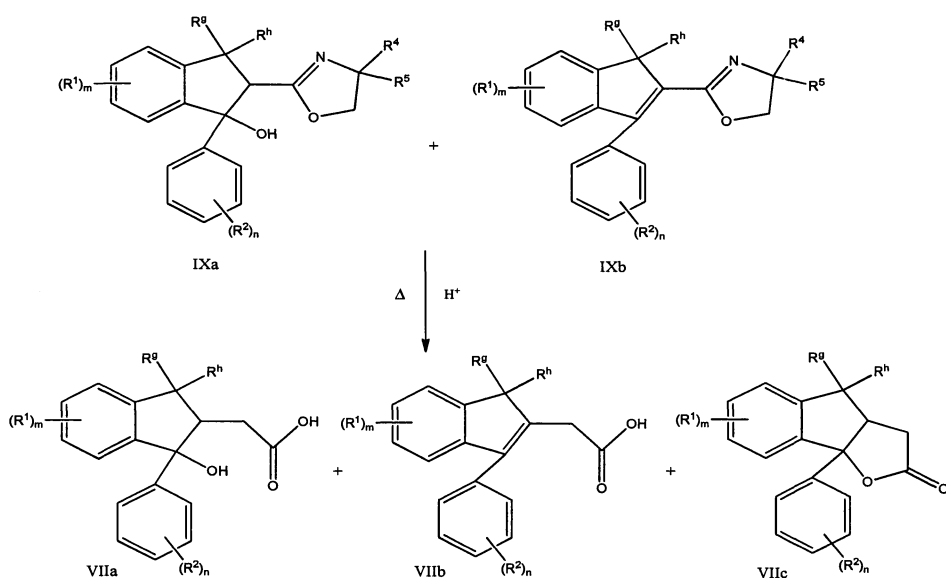


Phản ứng của hợp chất trung gian indanon oxazolin có công thức VIII với chất ái nhân có công thức VI, để tạo ra hợp chất trung gian indanon

oxazolin được thể có ít nhất một trong số các công thức IXa và IXb, có thể được thực hiện theo phần mô tả trên đây trong Sơ đồ-4. Tuy nhiên, thông thường, lượng dư chất ái nhân có công thức VI là không cần thiết khi được cho phản ứng với hợp chất trung gian indanon oxazolin có công thức VIII. Theo một số phương án, lượng chất ái nhân có công thức VI gần như đẳng mol được cho phản ứng với hợp chất trung gian indanon oxazolin có công thức VIII.

Hợp chất trung gian indanon oxazolin được thể có ít nhất một trong số các công thức IXa và IXb sau đó được chuyển hóa thành hợp chất trung gian indanon được thể có ít nhất một trong số các công thức VIIa, VIIb và VIIc. Cụ thể hơn, nhóm oxazolin được loại bỏ từ hợp chất trung gian indanon oxazolin được thể có ít nhất một trong số các công thức IXa và IXb, do đó tạo ra hợp chất trung gian indanon được thể có ít nhất một trong số các công thức VIIa, VIIb và VIIc, như được thể hiện trên Sơ đồ-9 sau.

Sơ đồ-9



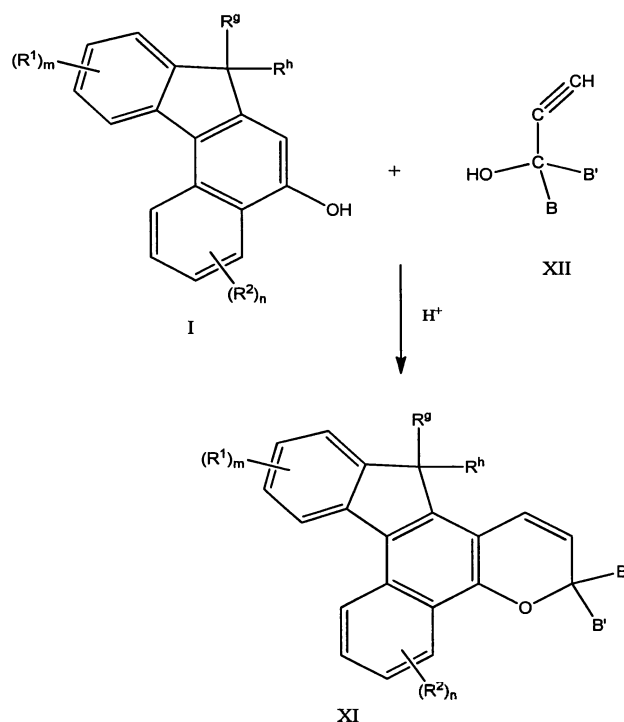
Theo Sơ đồ-9, việc loại bỏ nhóm oxazolin thường được tiến hành với sự có mặt của axit Brønsted, và cụ thể là axit vô cơ, như HCl đặc, và trong các điều kiện hồi lưu thích hợp. Các thao tác phụ thích hợp thường được tiến hành trên hợp chất trung gian indanon được thể có ít nhất một trong số các công thức VIIa, VIIb và VIIc thu được, ví dụ để loại bỏ rượu amino và/hoặc muối của nó.

Sau khi loại bỏ nhóm oxazolin như được thể hiện trên Sơ đồ-9, và sau các thao tác phụ thích hợp, hợp chất trung gian indanon được thể có ít nhất một trong số các công thức VIIa, VIIb và VIIc được chuyển hóa thành hợp chất naphthol được ngưng tụ indeno có công thức I, theo phần mô tả trên đây.

Hợp chất naphthol được ngưng tụ indeno được điều chế bằng phương pháp theo sáng chế có thể được sử dụng trong nhiều ứng dụng, như làm chất phụ gia trong các chế phẩm, hoặc làm chất trung gian trong việc tổng hợp các hợp chất khác, như các thuốc nhuộm không đổi màu theo ánh sáng (hoặc tĩnh) và các thuốc nhuộm đổi màu theo ánh sáng. Các phương án khác của sáng chế cũng bao gồm phương pháp điều chế naphthopyran được ngưng tụ indeno có công thức XI, bao gồm bước tạo ra hợp chất naphthol được ngưng tụ indeno có công thức I, như được mô tả trên đây, và sau đó cho hợp chất naphthol được ngưng tụ indeno phản ứng với rượu propargylic có công thức XII. Phản ứng

của hợp chất naphthol được ngưng tụ indeno có công thức I và rượu propargylic có công thức XII có thể thể hiện trên Sơ đồ-10 sau.

Sơ đồ-10



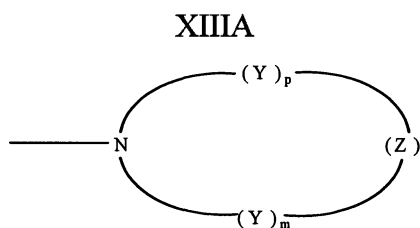
Theo Sơ đồ-10, hợp chất naphthol được ngưng tụ indeno có công thức I được cho phản ứng hoặc kết hợp với rượu propargylic có công thức XII với sự có mặt của axit Brønsted với lượng xúc tác, như axit dodecyl benzen sulfonic (DDBSA) hoặc axit para-toluen sulfonic (pTSA), trong dung môi thích hợp, như haloalkan (ví dụ, trichlometan), trong khí quyển trơ (ví dụ, trong dòng khí nitơ thổi qua), và ở nhiệt độ thích hợp, ví dụ, từ 0°C đến 150°C , hoặc từ 10°C đến 100°C , hoặc từ 20°C đến 80°C .

Các nhóm và phần tử thế của hợp chất naphthol được ngưng tụ indeno có công thức I, naphthopyran được ngưng tụ indeno có công thức XI, và các hợp chất và hợp chất trung gian được sử dụng trong điều chế chúng, được mô tả chi tiết hơn dưới đây. Theo một số phương án của sáng chế, R^1 đối với mỗi m, và R^2 đối với mỗi n, trong từng trường hợp độc lập được chọn từ: phần tử thế phản ứng; phần tử thế tương thích; hydro; flo; clo; $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkyl; $\text{C}_3\text{-C}_7$ xycloalkyl; phenyl được thế hoặc không được thế; $-\text{OR}_{10}'$ hoặc $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}_{10}'$,

trong đó R_{10}' là hydro, C_1 - C_6 alkyl, phenyl(C_1 - C_3)alkyl, phenyl(C_1 - C_3)alkyl được thể mono(C_1 - C_6)alkyl, phenyl(C_1 - C_3)alkyl được thể mono(C_1 - C_6)alkoxy, (C_1 - C_6)alkoxy(C_2 - C_4)alkyl, C_3 - C_7 xycloalkyl, hoặc C_3 - C_7 xycloalkyl được thể mono(C_1 - C_4)alkyl. Các phần tử thể của phenyl (tức là, các phần tử thể của phenyl được thể) có thể được chọn từ hydroxyl, halogen, cacbonyl, C_1 - C_6 alkoxy, xyano, halo(C_1 - C_6)alkyl, C_1 - C_6 alkyl hoặc C_1 - C_6 alkoxy.

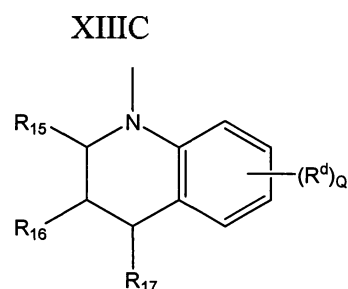
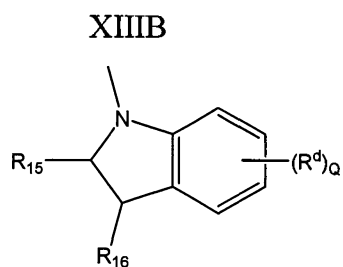
Theo các khác hoặc ngoài các loại và ví dụ nêu trên, R^1 đối với mỗi m, và R^2 đối với mỗi n, trong từng trường hợp độc lập được chọn từ: $-N(R_{11}')R_{12}'$, trong đó R_{11}' và R_{12}' mỗi nhóm độc lập là hydro, C_1 - C_8 alkyl, phenyl, naphtyl, furanyl, benzofuran-2-yl, benzofuran-3-yl, thienyl, benzothien-2-yl, benzothien-3-yl, dibenzofuranyl, dibenzothieryl, benzopyridyl, florenyl, C_1 - C_8 alkylaryl, C_3 - C_{20} xycloalkyl, C_4 - C_{20} bixycloalkyl, C_5 - C_{20} trixycloalkyl hoặc C_1 - C_{20} alkoxyalkyl, trong đó nhóm aryl là phenyl hoặc naphtyl, hoặc R_{11}' và R_{12}' cùng với nguyên tử nitơ tạo thành vòng C_3 - C_{20} hetero-bixycloalkyl hoặc vòng C_4 - C_{20} hetero-trixycloalkyl.

Theo cách khác nữa hoặc ngoài các loại và ví dụ nêu trên, R^1 đối với mỗi m, và R^2 đối với mỗi n, có thể trong từng trường hợp độc lập được chọn từ, phần tử thể vòng chứa nitơ có công thức chung XIII A sau:



Với phần tử thể vòng chứa nitơ có công thức chung XIII A, mỗi -Y- độc lập được chọn cho mỗi lần xuất hiện từ $-CH_2-$, $-CH(R_{13}')$, $-C(R_{13}')_2$, $-CH(aryl)-$, $-C(aryl)_2$, và $-C(R_{13}')(aryl)-$, và Z là -Y-, -O-, -S-, $-S(O)-$, $-SO_2-$, -NH-, $-N(R_{13}')$, hoặc $-N(aryl)-$, trong đó mỗi R_{13}' độc lập là C_1 - C_6 alkyl, mỗi aryl độc lập là phenyl hoặc naphtyl, m là số nguyên 1, 2 hoặc 3, và p là số nguyên 0, 1, 2, hoặc 3, sao cho nếu p là 0, Z là -Y-.

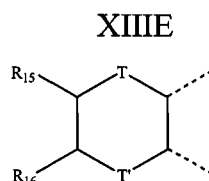
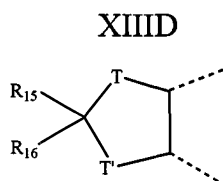
Ngoài ra hoặc theo cách khác, R^1 đối với mỗi m, và R^2 đối với mỗi n, có thể trong từng trường hợp độc lập được chọn từ phần tử thể vòng chứa nitơ có công thức chung XIII B và/hoặc công thức chung XIII C:



Đối với các phần tử thế vòng chứa nitơ có các công thức chung XIIIB và XIIIC, R_{15} , R_{16} , và R_{17} độc lập được chọn từ hydro, C_1 - C_6 alkyl, phenyl, hoặc naphthyl, hoặc các nhóm R_{15} và R_{16} cùng nhau tạo thành vòng chứa từ 5 đến 8 nguyên tử cacbon và mỗi R^d độc lập đối với mỗi lần xuất hiện được chọn từ C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_6 alkoxy, flo hoặc clo, và Q là số nguyên 0, 1, 2, hoặc 3.

Theo các khác nữa hoặc ngoài ra, R^1 đối với mỗi m , và R^2 đối với mỗi n , cũng có thể trong từng trường hợp độc lập được chọn từ nhóm bao gồm amin hai vòng xoắn C_4 - C_{18} không được thế, được thế một lần hoặc được thế hai lần, amin ba vòng xoắn C_4 - C_{18} không được thế, được thế một lần hoặc được thế hai lần. Các phần tử thế của amin hai vòng xoắn và amin ba vòng xoắn có thể trong từng trường hợp độc lập được chọn từ nhóm bao gồm aryl, C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_6 alkoxy, hoặc phenyl(C_1 - C_6)alkyl.

Theo một số phương án của sáng chế, hai nhóm R^1 liên kề, và/hoặc hai nhóm R^2 liên kề, có thể cùng nhau tạo thành nhóm có công thức chung XIIID hoặc công thức chung XIIIE sau:



Đối với các nhóm có các công thức chung XIIID và XIIIE, T và T' mỗi nhóm độc lập là oxy hoặc nhóm $-NR_{11}-$, trong đó R_{11} , R_{15} , và R_{16} mỗi nhóm là như được xác định và mô tả trên đây.

Các nhóm R^g và R^h theo một số phương án của sáng chế, mỗi nhóm có thể độc lập được chọn từ nhóm bao gồm: phần tử thế phản ứng; phần tử thế tương thích; hydro; hydroxy; C_1 - C_6 alkyl; hydroxy(C_1 - C_6)alkyl; C_3 - C_7 xycloalkyl; alyl; phenyl được thế hoặc không được thế; benzyl được thế hoặc

không được thế; clo; flo; nhóm $-C(=O)W'$, trong đó W' là hydro, hydroxy, C_1-C_6 alkyl, C_1-C_6 alkoxy, các nhóm aryl phenyl hoặc naphtyl không được thế, được thế một lần hoặc được thế hai lần, phenoxy, phenoxy được thế mono- hoặc di- (C_1-C_6) alkoxy, phenoxy được thế mono- hoặc di- (C_1-C_6) alkoxy, amino, mono (C_1-C_6) alkylamino, di (C_1-C_6) alkylamino, phenylamino, phenylamino được thế mono- hoặc di- (C_1-C_6) alkyl hoặc phenylamino được thế mono- hoặc di- (C_1-C_6) alkoxy. Các phần tử thế của nhóm phenyl, benzyl, hoặc aryl (ví dụ, các phần tử thế của các nhóm phenyl được thế, benzyl được thế và aryl được thế) độc lập được chọn từ C_1-C_6 alkyl hoặc C_1-C_6 alkoxy.

Các nhóm R^g và R^h theo một số phương án của sáng chế, mỗi nhóm cũng có thể độc lập được chọn từ nhóm không được thế, được thế một lần, được thế hai lần hoặc được thế ba lần được chọn từ nhóm bao gồm phenyl, naphtyl, phenanthryl, pyrenyl, quinolyl, isoquinolyl, benzofuranyl, thienyl, benzothienyl, dibenzofuranyl, dibenzothienyl, cacbazolyl hoặc indolyl; mỗi phần tử thế trong số các phần tử thế nhóm này (ii) độc lập được chọn cho mỗi lần xuất hiện từ clo, flo, C_1-C_6 alkyl hoặc C_1-C_6 alkoxy.

Các nhóm R^g và R^h cũng có thể, theo một số phương án của sáng chế, mỗi nhóm độc lập được chọn từ phenyl được thế một lần, trong đó phenyl có phần tử thế ở vị trí para của nó, mà là nhóm liên kết, $-(CH_2)_t-$ hoặc $-O-(CH_2)_t-$, được nối với nhóm aryl là thành phần của hợp chất đổi màu theo ánh sáng (hoặc hợp chất đổi màu theo ánh sáng khác), như naphthopyran hoặc benzopyran, và t được chọn từ các số nguyên 1, 2, 3, 4, 5 hoặc 6.

Theo cách khác, các nhóm R^g và R^h mỗi nhóm có thể độc lập được chọn từ $-CH(R^{10})G$, trong đó nhóm R^{10} được chọn từ nhóm bao gồm hydro, C_1-C_6 alkyl hoặc nhóm aryl không được thế, được thế một lần hoặc được thế hai lần, như phenyl hoặc naphtyl, và G được chọn từ $-CH_2OR^{11}$, trong đó R^{11} được chọn từ nhóm bao gồm hydro, $-C(O)R^{10}$, C_1-C_6 alkyl, C_1-C_3 alkoxy(C_1-C_6)alkyl, phenyl(C_1-C_3)alkyl, phenyl(C_1-C_3)alkyl được thế mono(C_1-C_6)alkoxy, hoặc nhóm aryl không được thế, được thế một lần hoặc được thế hai lần, như phenyl hoặc naphtyl, mỗi phần tử thế của nhóm aryl (ví dụ, của

phenyl và các phần tử thế nhóm naphtyl) độc lập được chọn từ C₁-C₆ alkyl hoặc C₁-C₆ alkoxy.

Cũng theo các khác, theo một số phương án của sáng chế, R^g và R^h cùng nhau tạo thành phần tử thế xoắn được chọn từ nhóm bao gồm vòng cacbon xoắn được thế hoặc không được thế chứa từ 3 đến 6 nguyên tử cacbon, dị vòng xoắn được thế hoặc không được thế chứa 1 hoặc 2 nguyên tử oxy và từ 3 đến 6 nguyên tử cacbon bao gồm nguyên tử cacbon xoắn, vòng cacbon xoắn và dị vòng xoắn được xen kẽ bằng 0, 1 hoặc 2 vòng benzen. Các phần tử thế của các loại phần tử thế xoắn đã nêu có thể được chọn từ, ví dụ, hydro hoặc C₁-C₂₀ alkyl.

Theo một số phương án của sáng chế, R¹ đối với mỗi m, và R² đối với mỗi n, trong từng trường hợp độc lập được chọn từ nhóm bao gồm phenyl không được thế, phenyl được thế, C₁-C₆ alkyl, C₃-C₇ xycloalkyl, C₁-C₈ haloalkyl, flo, clo, và -O-R₁₀'. Theo các phương án tiếp theo của sáng chế, R³ được chọn từ nhóm bao gồm hydro, C₁-C₈ alkyl, C₁-C₈ haloalkyl, và C₃-C₇ xycloalkyl.

Các nhóm B và B' của naphthopyran được ngưng tụ indeno có công thức XI, và/hoặc rượu propargylic có công thức XII mỗi nhóm có thể độc lập được chọn từ nhóm bao gồm aryl không được thế, aryl được thế, heteroaryl không được thế, heteroaryl được thế, polyalkoxy, và polyalkoxy có nhóm trùng hợp được. Theo cách khác, B và B' cùng nhau tạo thành cấu trúc vòng được chọn từ nhóm bao gồm floren-9-yliden không được thế, floren-9-yliden được thế, vòng hydrocacbon một vòng xoắn no, vòng hydrocacbon hai vòng xoắn no, và vòng hydrocacbon ba vòng xoắn no.

Cụ thể hơn, B và B' mỗi nhóm có thể độc lập được chọn từ nhóm bao gồm: nhóm aryl được thế một lần bằng phần tử thế phản ứng hoặc phần tử thế tương thích; phenyl được thế; aryl được thế; 9-julolindinyl được thế; nhóm vị vòng thơm được thế được chọn từ nhóm bao gồm pyridyl, furanyl, benzofuran-2-yl, benzofuran-3-yl, thienyl, benzothien-2-yl, benzothien-3-yl, dibenzofuranyl, dibenzothienyl, cacbazoyl, benzopyridyl, indolinyl, và florenyl, trong đó phần tử thế của phenyl, aryl, 9-julolindinyl, hoặc dị

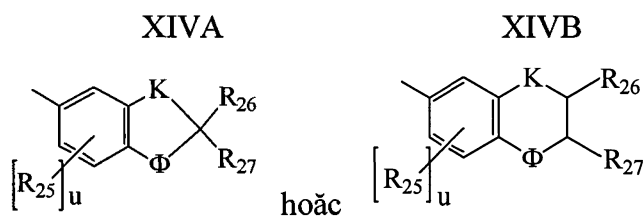
vòng thơm là phần tử thế phản ứng R; nhóm phenyl hoặc aryl không được thế, được thế một lần, được thế hai lần hoặc được thế ba lần; 9-julolidinyl; hoặc nhóm dị vòng thơm không được thế, được thế một lần hoặc được thế hai lần được chọn từ nhóm bao gồm pyridyl, furanyl, benzofuran-2-yl, benzofuran-3-yl, thienyl, benzothien-2-yl, benzothien-3-yl, dibenzofuranyl, dibenzothienyl, cacbazoyl, benzopyridyl, indolinyl, và florenyl.

Các phần tử thế của phenyl, aryl và dị vòng thơm (tức là, các phần tử thế của các nhóm phenyl, aryl và dị vòng thơm được thế) của các nhóm B và B' mỗi nhóm cũng có thể độc lập được chọn từ nhóm bao gồm: hydroxyl, nhóm $-C(=O)R_{21}$, trong đó R_{21} là $-OR_{22}$, $-N(R_{23})R_{24}$, piperidino, hoặc morpholino, trong đó R_{22} là alyl, C_1-C_6 alkyl, phenyl, phenyl được thế mono(C_1-C_6)alkyl, phenyl được thế mono(C_1-C_6)alkoxy, phenyl(C_1-C_3)alkyl, phenyl(C_1-C_3)alkyl được thế mono(C_1-C_6)alkyl, phenyl(C_1-C_3)alkyl được thế mono(C_1-C_6)alkoxy, C_1-C_6 alkoxy(C_2-C_4)alkyl hoặc C_1-C_6 haloalkyl, R_{23} và R_{24} mỗi nhóm độc lập là C_1-C_6 alkyl, C_5-C_7 xycloalkyl, phenyl hoặc phenyl được thế, các phần tử thế của phenyl là C_1-C_6 alkyl hoặc C_1-C_6 alkoxy, và phần tử thế halo là clo hoặc flo, aryl, mono(C_1-C_{12})alkoxyaryl, di(C_1-C_{12})alkoxyaryl, mono(C_1-C_{12})alkylaryl, di(C_1-C_{12})alkylaryl, haloaryl, C_3-C_7 xycloalkylaryl, C_3-C_7 xycloalkyl, C_3-C_7 xycloalkyloxy, C_3-C_7 xycloalkyloxy(C_1-C_{12})alkyl, C_3-C_7 xycloalkyloxy(C_1-C_{12})alkoxy, aryl(C_1-C_{12})alkyl, aryl(C_1-C_{12})alkoxy, aryloxy, aryloxy(C_1-C_{12})alkyl, aryloxy(C_1-C_{12})alkoxy, mono- hoặc di(C_1-C_{12})alkylaryl(C_1-C_{12})alkyl, mono- hoặc di-(C_1-C_{12})alkoxyaryl(C_1-C_{12})alkyl, mono- hoặc di-(C_1-C_{12})alkylaryl(C_1-C_{12})alkoxy, mono- hoặc di-(C_1-C_{12})alkoxyaryl(C_1-C_{12})alkoxy, amino, mono- hoặc di-(C_1-C_{12})alkylamino, diarylamino, piperazino, $N-(C_1-C_{12})$ alkylpiperazino, N -aryl piperazino, aziridino, indolino, piperidino, morpholino, thiomorpholino, tetrahydroquinolino, tetrahydroisoquinolino, pyrrolidyl, C_1-C_{12} alkyl, C_1-C_{12} haloalkyl, C_1-C_{12} alkoxy, mono(C_1-C_{12})alkoxy(C_1-C_{12})alkyl, acryloxy, metacryloxy, hoặc halogen.

Các nhóm B và B' mỗi nhóm cũng có thể độc lập là nhóm không được thế hoặc được thế một lần được chọn từ nhóm bao gồm pyrazolyl, imidazolyl,

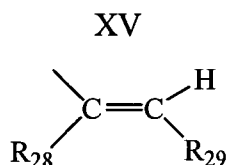
pyrazoliny, imidazoliny, pyroliny, phenothiaziny, phenoxaziny, phenaziny, và acridiny. Các phần tử thế của các nhóm được thế một lần độc lập được chọn từ nhóm bao gồm C₁-C₁₂ alkyl, C₁-C₁₂ alkoxy, phenyl, hoặc halogen.

Ngoài ra, các nhóm B và B' mỗi nhóm cũng có thể độc lập được chọn từ nhóm có các công thức chung XIVA hoặc XIVB sau:



Độc lập đối với mỗi công thức chung XIVA và XIVB, K là -CH₂- hoặc -O-, và Phi là -O- hoặc nitơ được thế, sao cho nếu Phi là nitơ được thế, K là -CH₂-. Các phần tử thế của nitơ được thế là hydro, C₁-C₁₂ alkyl, hoặc C₁-C₁₂ axyl. Mỗi R₂₅ độc lập được chọn cho mỗi lần xuất hiện từ C₁-C₁₂ alkyl, C₁-C₁₂ alkoxy, hydroxy, và halogen, và mỗi u độc lập là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 2. Các nhóm R₂₆ và R₂₇ mỗi nhóm độc lập là hydro hoặc C₁-C₁₂ alkyl.

Mỗi nhóm B và B' cũng có thể độc lập là nhóm có công thức chung XV sau:



Với nhóm có công thức chung XV, R₂₈ là hydro hoặc C₁-C₁₂ alkyl, và R₂₉ là nhóm không được thế, được thế một lần hoặc được thế hai lần được chọn từ nhóm bao gồm naphtyl, phenyl, furanyl, và thienyl. Các phần tử thế của naphtyl, phenyl, furanyl, và thienyl được thế một lần hoặc được thế hai lần, trong từng trường hợp độc lập được chọn từ nhóm bao gồm C₁-C₁₂ alkyl, C₁-C₁₂ alkoxy, hoặc halogen.

Các nhóm B và B' có thể cùng nhau tạo thành thành phần được chọn từ nhóm bao gồm:

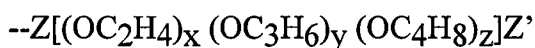
floren-9-yliden, floren-9-yliden được thế một lần, hoặc floren-9-yliden được thế hai lần. Các phần tử thế của floren-9-yliden được thế một lần, và floren-9-

yliden được thế hai lần có thể trong từng trường hợp độc lập được chọn từ nhóm bao gồm C₁-C₁₂ alkyl, C₁-C₁₂ alkoxy, hoặc halogen.

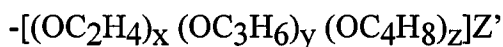
Theo một số phương án của sáng chế, B và B' độc lập được chọn từ nhóm bao gồm aryl được thế bằng C₁-C₆ alkoxy, và aryl (ví dụ, phenyl) được thế bằng morpholino.

Theo một số phương án của sáng chế, B và B' mỗi nhóm có thể độc lập được chọn từ nhóm bao gồm polyalkoxy, và polyalkoxy có nhóm trùng hợp được. Polyalkoxy, và polyalkoxy có nhóm trùng hợp được mà từ đó B và B' mỗi nhóm có thể độc lập được chọn có thể có công thức XXV và XXVI sau:

XXV



XXVI



Với các công thức XXV và XXVI, -Z được chọn từ nhóm bao gồm -C(O)- hoặc -CH₂-, Z' được chọn từ C₁-C₃ alkoxy hoặc nhóm trùng hợp được. Như được sử dụng trong bản mô tả và các yêu cầu bảo hộ, thuật ngữ “nhóm trùng hợp được” chỉ nhóm chức bất kỳ có khả năng tham gia phản ứng polymer hóa.

Theo một số phương án, phản ứng polymer hóa của naphthopyran được ngưng tụ indeno trùng hợp được có thể xảy ra theo các cơ chế được mô tả về định nghĩa “trùng hợp” trong tài liệu: “*Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, Thirteenth Edition, 1997, John Wiley & Sons, pages 901-902”. Các cơ chế này bao gồm: bằng cách “bổ sung,” trong đó các gốc tự do là các tác nhân ban đầu phản ứng với liên kết đôi không bão hòa etylen của monome bằng cách bổ sung vào đó ở một phía đồng thời tạo ra electron tự do mới ở phía còn lại; bằng cách “trùng ngưng,” bao gồm việc tách thành phần, như các phân tử nước, bởi hai monomer phản ứng; và bằng cách gọi là “kết hợp oxy hóa.”

Ví dụ về các nhóm trùng hợp được bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, hydroxy, thiol, các nhóm isoxyanat, các nhóm oxiran (ví dụ, oxiranylmetyl),

các nhóm không no etylen trùng hợp gốc được, các nhóm alyl, (met)acryloxy, và 2-(metacryloxy)ethylcambamyl. Khi có hai hoặc nhiều nhóm trùng hợp được trên naphthopyran, chúng có thể giống hoặc khác nhau.

Theo một số phương án và cũng trong công thức XXV và XXVI: nhóm $-(OC_2H_4)_x-$, có thể là poly(etylen oxit); nhóm $-(OC_3H_6)_y-$ có thể là poly(propylen oxit); và nhóm $-(OC_4H_8)_z-$ có thể là poly(butylen oxit). Khi được sử dụng kết hợp, các nhóm poly(etylen oxit), poly(propylen oxit) và poly(butylen oxit) có các công thức XXV và XXVI có thể có trật tự ngẫu nhiên hoặc trật tự khối trong gốc polyalkoxy. Các chữ cái chỉ số dưới x, y và z của các công thức XXV và XXVI mỗi chữ độc lập là một số nằm trong khoảng từ 0 đến 50, và tổng của x, y và z nằm trong khoảng từ 2 đến 50. tổng của x, y và z có thể là số bất kỳ nằm trong khoảng từ 2 đến 50 (ví dụ, 2, 3, 4 ... 50). Tổng này cũng có thể nằm trong khoảng từ số nhỏ hơn đến số lớn hơn bất kỳ thuộc khoảng từ 2 đến 50 (ví dụ, từ 6 đến 50, từ 31 đến 50). Các số x, y, và z là các trị số trung bình và có thể là số thập phân (ví dụ, 9,5).

Như đã thảo luận trên đây, mỗi nhóm R1, R2, R3, B và B' có thể độc lập được chọn từ hoặc bao gồm ít nhất một trong số phần tử thể phản ứng và/hoặc phần tử thể tương thích. Nếu các hợp chất và/hoặc hợp chất trung gian khác nhau được mô tả trên đây, như naphthol được ngưng tụ indeno có công thức I, và/hoặc naphthopyran được ngưng tụ indeno có công thức XI, bao gồm nhiều phần tử thể phản ứng và/hoặc nhiều phần tử thể tương thích, mỗi phần tử thể phản ứng và mỗi phần tử thể tương thích có thể độc lập được chọn.

Phần tử thể phản ứng và phần tử thể tương thích mỗi phần tử thể có thể độc lập trong từng trường hợp là một trong số:

-A'-D-E-G-J (XVI);	-G-E-G-J (XIX);	-D-E-G-J (XXII);
-A'-D-J (XVII);	-D-G-J (XX);	-D-J (XXIII);
-A'-G-J (XVIII);	-G-J (XXI); và	-A'-J

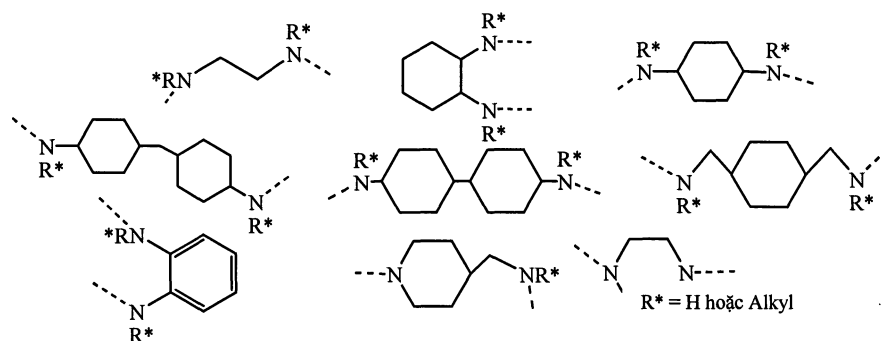
(XXIV).

Với các công thức từ (XVI) đến (XXIV), ví dụ không hạn chế về các nhóm -A'- theo các phương án không hạn chế khác nhau được bộc lộ trong

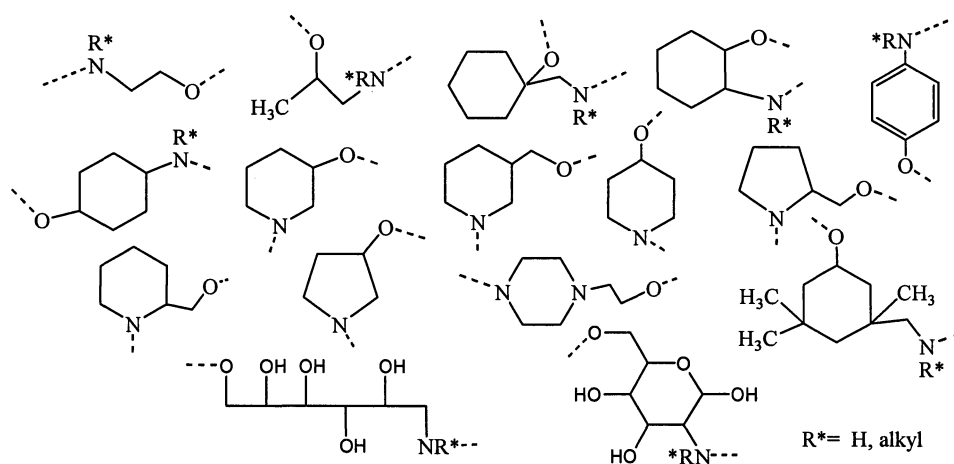
bản mô tả bao gồm -O-, -C(=O)-, -CH₂-, -OC(=O)- và -NHC(=O)-, sao cho nếu -A'- là -O-, -A'- tạo ra ít nhất một liên kết với -J.

Ví dụ không hạn chế về các nhóm -D- theo các phương án không hạn chế khác nhau được bộc lộ trong bản mô tả bao gồm gốc diamin hoặc dẫn xuất của nó, trong đó nitơ amin thứ nhất của gốc diamin này có thể tạo ra liên kết với -A'-, hoặc phần tử thể hoặc vị trí chờ trên hợp chất (như naphtol được ngưng tụ indeno hoặc naphtopyran được ngưng tụ indeno), và nitơ amin thứ hai của gốc diamin này có thể tạo ra liên kết với -E-, -G- hoặc -J; và gốc rượu amino hoặc dẫn xuất của nó, trong đó nitơ amin của gốc rượu amino có thể tạo ra liên kết với -A'-, hoặc phần tử thể hoặc vị trí chờ trên hợp chất (như naphtol được ngưng tụ indeno hoặc naphtopyran được ngưng tụ indeno), và oxy rượu của gốc rượu amino này có thể tạo ra liên kết với -E-, -G- hoặc -J. Theo cách khác, theo các phương án không hạn chế khác nhau được bộc lộ trong bản mô tả, nitơ amin của gốc rượu amino có thể tạo ra liên kết với -E-, -G- hoặc -J, và oxy rượu của gốc rượu amino này có thể tạo ra liên kết với -A'-, hoặc phần tử thể hoặc vị trí chờ trên hợp chất (như naphtol được ngưng tụ indeno hoặc naphtopyran được ngưng tụ indeno).

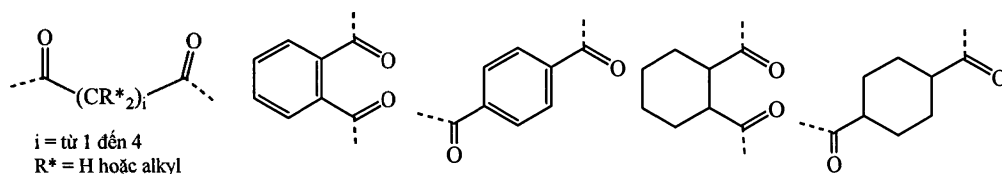
Ví dụ không hạn chế về các gốc diamin thích hợp -D- bao gồm gốc diamin béo, gốc diamin vòng béo, gốc diazaxycloalkan, gốc amin béo azaxyclo, gốc ete diazacrown, và gốc diamine thơm. Các ví dụ không hạn chế cụ thể về các gốc diamin mà có thể được sử dụng trong các phương án không hạn chế khác nhau được bộc lộ trong bản mô tả bao gồm các gốc sau:



Ví dụ không hạn chế về các gốc rượu amino thích hợp -D- bao gồm gốc rượu amino béo, gốc rượu amino vòng béo, gốc rượu béo azaxyclo, gốc rượu béo diazaxyclo và gốc rượu amino thơm. Các ví dụ không hạn chế cụ thể về các gốc rượu amino mà có thể được sử dụng trong các phương án không hạn chế được bộc lộ trong bản mô tả bao gồm các gốc sau:



Cũng trong các công thức từ (XVI) đến (XXIV) trên đây, theo các phương án không hạn chế khác nhau được bộc lộ trong bản mô tả, -E- có thể là gốc axit dicarboxylic hoặc dẫn xuất của nó, trong đó nhóm cacbonyl thứ nhất của gốc axit dicarboxylic có thể tạo ra liên kết với -G- hoặc -D-, và nhóm cacbonyl thứ hai của gốc axit dicarboxylic có thể tạo ra liên kết với -G-. Ví dụ không hạn chế về các gốc axit dicarboxylic thích hợp -E- bao gồm gốc axit dicarboxylic béo, gốc axit dicarboxylic vòng béo và gốc axit dicarboxylic thơm. Ví dụ không hạn chế cụ thể về các gốc axit dicarboxylic mà có thể được sử dụng theo các phương án không hạn chế khác nhau được bộc lộ trong bản mô tả bao gồm các gốc sau:



Theo các phương án không hạn chế khác nhau được bộc lộ trong bản mô tả, -G- có thể là nhóm $-\text{[(OC}_2\text{H}_4)_x(\text{OC}_3\text{H}_6)_y(\text{OC}_4\text{H}_8)_z\text{]}-\text{O}-$, trong đó x, y và z mỗi chỉ số độc lập được chọn và nằm trong khoảng từ 0 đến 50, và tổng của x, y, và z nằm trong khoảng từ 1 đến 50; gốc rượu polyhydric hoặc dẫn xuất của nó, trong đó oxy rượu polyhydric thứ nhất của gốc rượu polyhydric có thể tạo ra liên kết với -A'-, -D-, -E-, hoặc phần tử thế hoặc vị trí chơ trên naphthopyran được ngưng tụ indeno, và oxy rượu polyhydric thứ hai của rượu polyhydric có thể tạo ra liên kết với -E- hoặc -J; hoặc hỗn hợp của chúng, trong đó oxy rượu polyhydric thứ nhất của gốc rượu polyhydric tạo ra liên kết với nhóm $-\text{[(OC}_2\text{H}_4)_x(\text{OC}_3\text{H}_6)_y(\text{OC}_4\text{H}_8)_z\text{]}-$ (tức là, tạo ra nhóm $-\text{[(OC}_2\text{H}_4)_x(\text{OC}_3\text{H}_6)_y(\text{OC}_4\text{H}_8)_z\text{]}-\text{O}-$), và oxy rượu polyhydric thứ hai tạo ra liên kết với -E- hoặc -J. Ví dụ không hạn chế về các gốc rượu polyhydric thích hợp -G- bao gồm gốc rượu polyhydric béo, gốc rượu polyhydric vòng béo và gốc rượu polyhydric thơm.

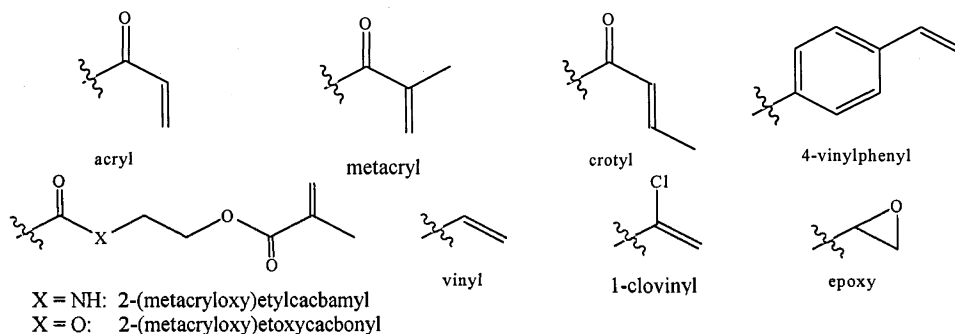
Cụ thể hơn, ví dụ minh họa không hạn chế về các rượu polyhydric mà từ đó các gốc rượu polyhydric -G- có thể được tạo ra theo các phương án không hạn chế khác nhau được bộc lộ trong bản mô tả bao gồm: (a) các rượu polyhydric có trọng lượng phân tử thấp có trọng lượng phân tử trung bình nhỏ hơn 500, như, nhưng không chỉ giới hạn ở, các rượu polyhydric được mô tả trong patent Mỹ số 6555028 cột 4, dòng 48-50, và từ cột 4, dòng 55 đến cột 6, dòng 5, được kết hợp ở đây bằng cách viện dẫn; (b) các polyeste của rượu polyhydric, như, nhưng không chỉ giới hạn ở, các polyeste của rượu polyhydric được mô tả trong patent Mỹ số 6555028 ở cột 5, dòng 7-33, được kết hợp ở đây bằng cách viện dẫn; (c) các polyete của rượu polyhydric, như nhưng không chỉ giới hạn ở các polyete của rượu polyhydric được mô tả trong patent Mỹ số 6555028 ở cột 5, dòng 34-50, được kết hợp ở đây bằng cách viện dẫn; (d) các rượu polyhydric chứa amit, như, nhưng không chỉ giới hạn ở, các rượu polyhydric chứa amit được mô tả trong patent Mỹ số 6555028 ở cột 5, dòng 51-62, được kết hợp ở đây bằng cách viện dẫn; (e) các epoxy của rượu polyhydric, như, nhưng không chỉ giới hạn ở, các epoxy của rượu polyhydric được mô tả trong patent Mỹ số 6555028 ở cột 5 dòng 63 đến cột 6, dòng 3,

được kết hợp ở đây bằng cách viện dẫn; (f) các rượu polyvinyl polyhydric, như, nhưng không chỉ giới hạn ở, các rượu polyhydric polyvinyl được mô tả trong patent Mỹ số 6555028 ở cột 6, dòng 4-12, được kết hợp ở đây bằng cách viện dẫn được kết hợp ở đây bằng cách viện dẫn; (g) các uretan của rượu polyhydric, như, nhưng không chỉ giới hạn ở các uretan của rượu polyhydric được mô tả trong patent Mỹ số 6555028 ở cột 6, dòng 13-43, được kết hợp ở đây bằng cách viện dẫn; (h) các polyacrylic của rượu polyhydric, như, nhưng không chỉ giới hạn ở các polyacrylic của rượu polyhydric được mô tả trong patent Mỹ số 6555028 ở cột 6, dòng 43 đến cột 7, dòng 40, được kết hợp ở đây bằng cách viện dẫn; (i) các polycacbonat của rượu polyhydric, như, nhưng không chỉ giới hạn ở, các polyacrylic của rượu polyhydric được mô tả trong patent Mỹ số 6555028 ở cột 7, dòng 41-55, được kết hợp ở đây bằng cách viện dẫn; và (j) hỗn hợp của các rượu polyhydric này.

Cũng trong các công thức từ (XVI) đến (XXIV), theo các phương án không hạn chế khác nhau được bộc lộ trong bản mô tả, -J có thể là nhóm -K, trong đó -K là nhóm như, nhưng không chỉ giới hạn ở, $-\text{CH}_2\text{COOH}$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$, $-\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_w\text{COOH}$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ và $-\text{SO}_3\text{H}$, trong đó “w” nằm trong khoảng từ 1 đến 18. Theo các phương án không hạn chế khác -J có thể là hydro mà tạo liên kết với oxy hoặc nitơ của nhóm liên kết để tạo ra gốc phản ứng như -OH hoặc -NH. Ví dụ, theo các phương án không hạn chế khác nhau được bộc lộ trong bản mô tả, -J có thể là hydro, sao cho nếu -J là hydro, -J được liên kết với oxy của -D- hoặc -G-, hoặc nitơ của -D-.

Theo các phương án không hạn chế khác, -J có thể là nhóm -L hoặc gốc của nó, trong đó -L có thể là nhóm phản ứng. Ví dụ, theo các phương án không hạn chế khác nhau được bộc lộ trong bản mô tả -L có thể là nhóm như, nhưng không chỉ giới hạn ở, acryl, metacryl, crotyl, 2-(metacryloxy)ethylcabcamyl, 2-(metacryloxy)etoxycacbonyl, 4-vinylphenyl, vinyl, 1-clovinyll hoặc epoxy. Như được sử dụng trong bản mô tả, các thuật ngữ acryl, metacryl, crotyl, 2-

Theo các phương án không hạn chế khác, -J có thể là nhóm -L hoặc gốc của nó, trong đó -L có thể là nhóm phản ứng. Ví dụ, theo các phương án không hạn chế khác nhau được bộc lộ trong bản mô tả -L có thể là nhóm như, nhưng không chỉ giới hạn ở, acryl, metacryl, crotyl, 2-(metacryloxy)etylcarbonyl, 2-(metacryloxy)etoxycarbonyl, 4-vinylphenyl, vinyl, 1-clovinyll hoặc epoxy. Như được sử dụng trong bản mô tả, các thuật ngữ acryl, metacryl, crotyl, 2-(metacryloxy)etylcarbonyl, 2-(metacryloxy)etoxycarbonyl, 4-vinylphenyl, vinyl, 1-clovinyll, và epoxy chỉ các cấu trúc sau:



Như đã thảo luận trên đây, -G- có thể là gốc của rượu polyhydric, được xác định trong bản mô tả bao gồm các cacbohydrat chứa hydroxy, như cacbohydrate chứa hydroxy được mô tả trong patent Mỹ số 6555028 ở cột 7, dòng 56 đến cột 8, dòng 17, được kết hợp ở đây bằng cách viện dẫn. Gốc rượu polyhydric có thể được tạo ra, ví dụ và không chỉ giới hạn, bằng phản ứng của một hoặc nhiều nhóm hydroxyl của với tiền chất của -A'-, như axit cacboxylic hoặc metylen halogenua, tiền chất của nhóm được polyalkoxy hóa, như polyalkylen glycol, hoặc phần tử thế hydroxyl của naphthopyran được ngưng tụ với indeno. Rượu polyhydric có thể có công thức $q-(\text{OH})_a$ và gốc s của rượu polyhydric có thể có công thức $-\text{O}-q-(\text{OH})_{a-1}$, trong đó q là khung hoặc mạch chính của hợp chất polyhydroxy và "a" ít nhất là 2.

Hơn nữa, như đã thảo luận trên đây, một hoặc nhiều oxy rượu polyhydric của -G- có thể tạo liên kết với -J (tức là, tạo ra nhóm -G-J). Các ví dụ, dù không giới hạn, trong đó phần tử thế phản ứng và/hoặc phần tử thế

nhóm này, -G-J có thể được tạo ra bằng cách ngưng tụ axit một hoặc nhiều nhóm hydroxyl của rượu polyhydric lần lượt với $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$; $\text{HOC}_5\text{H}_{10}\text{SO}_3\text{H}$; $\text{HOC}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{H}$; $\text{HOC}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{H}$; $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$; hoặc H_2SO_4 . Hơn nữa, dù không giới hạn, nếu -G- là gốc rượu polyhydric và -J là nhóm -L được chọn từ nhóm bao gồm acryl, metacryl, 2-(metacryloxy)ethylcacbamyl và epoxy, -L có thể được kết hợp vào bằng cách ngưng tụ gốc rượu polyhydric lần lượt với acryloyl clorua, metacryloyl clorua, 2-isoxyanatoethyl metacrylat hoặc epiclohydrin.

Hợp chất naphthopyran được ngưng tụ indeno được điều chế bằng phương pháp theo sáng chế, có thể được sử dụng để làm cho chế phẩm và/hoặc vật dụng đổi màu theo ánh sáng. Ví dụ về các vật dụng có thể được làm cho đổi màu theo ánh sáng bằng hợp chất naphthopyran được ngưng tụ indeno theo sáng chế bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, phần tử quang học, màn hình, cửa sổ (hoặc kính trong), gương, và các thành phần hoặc phần tử của các tế bào tinh thể lỏng. Như được sử dụng trong bản mô tả thuật ngữ “quang học” chỉ sự gắn liền hoặc có liên quan đến ánh sáng và/hoặc tầm nhìn. Ví dụ về các phần tử quang học mà có thể được làm đổi màu theo ánh sáng bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, các phần tử liên quan đến mắt, các phần tử hiển thị, cửa sổ, gương, và các phần tử tế bào tinh thể lỏng. Như được sử dụng trong bản mô tả thuật ngữ “liên quan đến mắt” chỉ sự gắn liền hoặc có liên quan đến mắt và tầm nhìn. Ví dụ không hạn chế về các phần tử liên quan đến mắt bao gồm các thấu kính hiệu chỉnh và không hiệu chỉnh, bao gồm các thấu kính một tầm nhìn hoặc nhiều tầm nhìn, có thể là thấu kính nhiều tầm nhìn phân đoạn hoặc không phân đoạn (như, nhưng không chỉ giới hạn ở, thấu kính hai tiêu cự, thấu kính ba tiêu cự và thấu kính tăng dần), cũng như các phần tử khác được sử dụng để hiệu chỉnh, bảo vệ, hoặc tăng cường (về mặt thẩm mỹ hoặc mặt khác) tầm nhìn, bao gồm nhưng không chỉ giới hạn ở, thấu kính phóng đại, thấu kính bảo vệ, kính chắn nắng, kính bảo hộ, cũng như, các thấu kính dùng cho các thiết bị quang học (ví dụ, máy ảnh và kính viễn vọng). Như được sử dụng trong bản mô tả thuật ngữ “hiển thị” chỉ việc trình chiếu thấy được hoặc đọc được bằng máy thông tin dạng từ ngữ, số, biểu tượng, thiết kế hoặc hình vẽ. Ví

dụ không hạn chế về phần tử hiển thị bao gồm màn chắn, màn hình, và các phần tử an ninh, như mặt nạ an ninh. Như được sử dụng trong bản mô tả thuật ngữ “cửa sổ” chỉ chỗ mở được tạo ra để cho phép bức xạ truyền qua đó. Ví dụ không hạn chế về cửa sổ bao gồm kính ô tô và máy bay, kính chắn gió, kính lọc, cửa chớp, và các bộ chuyển đổi quang học. Như được sử dụng trong bản mô tả thuật ngữ “gương” chỉ bề mặt mà có thể phản chiếu phần lớn ánh sáng tới. Như được sử dụng trong bản mô tả thuật ngữ “tế bào tinh thể lỏng” chỉ cấu trúc chứa vật liệu tinh thể lỏng có khả năng được sắp xếp theo trật tự. Ví dụ không hạn chế về phần tử tế bào tinh thể lỏng là màn hình hiển thị tinh thể lỏng.

Các vật dụng có thể được làm đổi màu theo ánh sáng với hợp chất naphthopyran được ngưng tụ indeno theo sáng chế bằng các phương pháp bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, các phương pháp tẩm, các phương pháp đúc tại chỗ, các phương pháp phủ, các phương pháp phủ trong khuôn, phương pháp đúc bao ngoài nền tạo trước (over-mold), và phương pháp dát mỏng. Với phương pháp tẩm, hợp chất naphthopyran được ngưng tụ indeno thường được khuếch tán vào vật liệu polyme của vật dụng được tạo hoặc lắp ghép trước, như nền hoặc lớp phủ hoặc màng được phủ trước. Việc tẩm có thể được thực hiện bằng cách nhúng vật liệu polyme của vật dụng được tạo hoặc lắp ghép trước trong dung dịch chứa hợp chất naphthopyran được ngưng tụ indeno, có hoặc không gia nhiệt. Sau đó, dù không yêu cầu, hợp chất pyran vòng được ngưng tụ indeno có thể được liên kết với vật liệu polyme (ví dụ, của nền hoặc lớp phủ).

Trong phương pháp đúc tại chỗ, hợp chất naphthopyran được ngưng tụ indeno có thể được trộn với: chế phẩm polyme và/hoặc oligome dạng dung dịch hoặc dạng nóng chảy; hoặc chế phẩm monome ở dạng lỏng, để tạo ra chế phẩm đổi màu theo ánh sáng đúc được. Chế phẩm đổi màu theo ánh sáng đúc được sau đó thường được đưa vào khoang của khuôn đúc (ví dụ, ví dụ khuôn đúc thấu kính). Sau đó, chế phẩm đổi màu theo ánh sáng đúc được được định hình (ví dụ, hóa rắn) trong khuôn để tạo ra vật dụng đổi màu theo ánh sáng.

Trong các vật dụng bao gồm nền, các hợp chất naphtopyran được ngưng tụ indeno theo sáng chế có thể được nối với ít nhất một phần của nền dưới dạng một phần của lớp phủ được nối với ít nhất một phần của nền. Nền có thể là nền polyme hoặc nền vô cơ (như, nhưng không chỉ giới hạn ở, nền kính). Hợp chất naphtopyran được ngưng tụ indeno theo sáng chế có thể được kết hợp vào ít nhất một phần của chế phẩm phủ trước khi sử dụng chế phẩm phủ trên nền. Theo cách khác, chế phẩm phủ có thể được sử dụng trên nền, ít nhất định hình từng phần, và sau đó hợp chất naphtopyran được ngưng tụ indeno theo sáng chế có thể được tẩm vào ít nhất một phần của lớp phủ. Như được sử dụng trong bản mô tả, thuật ngữ “định hình” và “việc định hình” bao gồm, nhưng không giới hạn ở, đóng rắn, polyme hóa, liên kết ngang, làm lạnh, và làm khô.

Các vật dụng đổi màu theo ánh sáng có thể được chế tạo bằng cách sử dụng các hợp chất naphtopyran được ngưng tụ indeno theo sáng chế bằng các phương pháp phủ trong khuôn (hoặc đúc trong khuôn) đã biết trong lĩnh vực này. Trong các phương pháp phủ trong khuôn, chế phẩm phủ đổi màu theo ánh sáng bao gồm hợp chất indeno-naphtopyran theo sáng chế, có thể là chế phẩm phủ lỏng hoặc chế phẩm phủ bột, được sử dụng trên ít nhất một phần của bề mặt trong của khuôn, và sau đó được định hình ít nhất từng phần. Sau đó, dung dịch polyme hoặc nóng chảy, hoặc dung dịch oligome hoặc monome hoặc hỗn hợp được đúc hoặc đổ khuôn trong khoang đúc và tiếp xúc với chế phẩm phủ đổi màu theo ánh sáng đã được phủ trước, và định hình ít nhất một phần. Sau đó, vật dụng đổi màu theo ánh sáng thu được được lấy ra khỏi khuôn. Ví dụ không hạn chế về các lớp phủ bột trong đó các hợp chất indeno-naphtopyran theo các phương án không giới hạn khác nhau được bộc lộ trong bản mô tả có thể được sử dụng là như nêu trong patent Mỹ số 6068797 ở cột 7, dòng 50 đến cột 19, dòng 42, được kết hợp ở đây bằng cách viện dẫn.

Các vật dụng đổi màu theo ánh sáng được chế tạo bằng cách sử dụng các hợp chất naphtopyran được ngưng tụ indeno theo sáng chế cũng có thể được tạo ra bằng các phương pháp đúc bao ngoài nền tạo trước đã biết trong lĩnh vực này. Các phương pháp đúc bao ngoài nền tạo trước thường bao gồm

bước tạo nền trong khuôn, và sau đó tạo ra khoảng không bên trong giữa nền và bề mặt trong của khuôn, sau đó đưa chế phẩm phủ đổi màu theo ánh sáng vào đó (ví dụ, tiêm) và sau đó định hình (ví dụ, đóng rắn). Theo cách khác, phương pháp đúc bao ngoài nền tạo trước có thể bao gồm bước đưa nền đã được tạo trước vào khuôn, sao cho khoảng không bên trong được tạo ra giữa nền và mặt trong của khuôn, và sau đó đưa chế phẩm phủ đổi màu theo ánh sáng vào (ví dụ, tiêm vào) khoảng không bên trong này.

Các vật dụng đổi màu theo ánh sáng, được chế tạo bằng cách sử dụng các hợp chất naphthopyran được ngưng tụ indeno theo sáng chế, cũng có thể được tạo ra bằng cách phương pháp dát mỏng đã biết trong lĩnh vực này. Trong các phương pháp dát mỏng, màng chứa hợp chất naphthopyran được ngưng tụ indeno theo sáng chế có thể được gắn hoặc theo cách khác nối với một phần của nền, có hoặc không sử dụng chất kết dính và/hoặc nhiệt và áp suất. Sau đó, nếu muốn, nền thứ hai có thể được phủ lên nền thứ nhất và hai nền có thể được dát mỏng cùng nhau (ví dụ, bằng cách sử dụng nhiệt và áp suất) để tạo ra phần tử trong đó màng chứa hợp chất naphthopyran được ngưng tụ indeno được đặt giữa hai nền. Các phương pháp tạo màng chứa vật liệu đổi màu theo ánh sáng có thể bao gồm ví dụ và không giới hạn ở, phương pháp kết hợp vật liệu đổi màu theo ánh sáng với dung dịch polyme hoặc dung dịch oligome hoặc hỗn hợp, đúc hoặc ép đùn màng từ đó, và, nếu cần, định hình ít nhất một phần màng. Ngoài ra hoặc theo cách khác, màng có thể được tạo ra (có hoặc không có vật liệu đổi màu theo ánh sáng) và được tẩm vật liệu đổi màu theo ánh sáng.

Các hợp chất naphthopyran được ngưng tụ indeno được điều chế bằng các phương pháp theo sáng chế, có thể được sử dụng một mình hoặc kết hợp với các vật liệu đổi màu theo ánh sáng khác. Loại vật liệu đổi màu theo ánh sáng mà có thể được sử dụng kết hợp (ví dụ, trong hỗn hợp) với các hợp chất naphthopyran được ngưng tụ indeno theo sáng chế bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở: các (indolin)naphtoxazin xoắn và (indolin)benzoxazin xoắn, ví dụ các hợp chất được mô tả trong các patent Mỹ số 3562172, 3578602, 4215010, 4342668, 5405958, 4637698, 4931219, 4816584, 4880667, và 4818096; các

benzopyran, ví dụ như được mô tả trong các patent Mỹ số 3567605, 4826977, 5066818, 4826977, 5066818, 5466398, 5384077, 5238931, và 5274132; các dithizonat cơ kim loại đổi màu theo ánh sáng, như, (arylazo)-thioformic arylhydrazidat, ví dụ, thủy ngân dithizonat được mô tả trong, ví dụ, patent Mỹ số 3361706; và fulgit và fulgimit, ví dụ, 3-furyl và 3-thienyl fulgit và fulgimit được mô tả trong patent Mỹ số 4931220 ở cột 20, dòng 5 đến cột 21, dòng 38.

Sáng chế được mô tả cụ thể hơn trong các ví dụ sau, chỉ nhằm mục đích minh họa, vì nhiều cải biến và thay đổi từ đó là rõ ràng đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này. Trừ khi được chỉ định khác, tất cả các phần và phần trăm là theo trọng lượng.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ở phần của mục Ví dụ thực hiện sáng chế, các quy trình tổng hợp được sử dụng để tạo ra các naphtol theo Ví dụ 1-3, và các vật liệu đổi màu theo ánh sáng theo Ví dụ 1A và 3A được mô tả. Phần 2 mô tả việc thử nghiệm tính năng đổi màu theo ánh sáng và kết quả của các hợp chất đổi màu theo ánh sáng theo Ví dụ 1A và 3A.

Phần 1: Tổng hợp hợp chất naphtol theo các Ví dụ 1-3 và các hợp chất đổi màu theo ánh sáng theo các Ví dụ 1A và 3A

Ví dụ 1

Bước 1

Anhydrit maleic rắn (110g) được hòa tan trong cumen (400mL) trong bình một cổ dung tích 1L, tiếp theo bổ sung 'butyl peroxit (11mL). Hỗn hợp thu được được đun nóng trong điều kiện hồi lưu trong 20 giờ. Dung môi được loại bỏ dưới áp suất giảm. Thu được sản phẩm dưới dạng dầu màu nâu nhớt (260g). Sản phẩm thu hồi được chứa axit 2-(2-phenylpropan-2-yl)suxinic được sử dụng trong bước tiếp theo mà không cần tinh chế tiếp.

Bước 2

Sản phẩm từ Bước 1 (260g) được hòa tan trong xylen (500mL) trong bình một cổ dung tích 1L được trang bị ống chữ U Dean-Stark và bộ ngưng tụ nước, tiếp

theo bổ sung axit dodexyl benzen sulfonic (18g). Hỗn hợp thu được được đun nóng trong điều kiện hồi lưu trong 4 giờ. Dung môi được loại bỏ dưới áp suất giảm. Thu được sản phẩm dưới dạng dầu màu nâu nhớt (280g). Sản phẩm chứa 3-(2-phenylpropan-2-yl)dihydrofuran-2,5-dion được sử dụng trong bước tiếp theo mà không cần tinh chế tiếp.

Bước 3

Sản phẩm từ Bước 2, (280g), được hòa tan trong diclometan (1,4 L) trong bình một cổ dung tích 2L. Hỗn hợp thu được được làm mát đến nhiệt độ 0-10°C bằng hỗn hợp nước muối-nước đá. Nhôm clorua khan (330g) được bổ sung vào hỗn hợp này từ từ qua phễu bổ sung chất rắn. Khí hydrochloric được tạo ra từ phản ứng hấp thụ bằng dung dịch kali hydroxit trong nước. Bể làm mát được loại bỏ 1 giờ sau khi bổ sung. Sau 1 giờ nữa, phản ứng được làm lạnh bằng cách rót vào nước đá (2L) và axit hóa bằng axit clohydric (12N, 800mL). Sản phẩm được chiết bằng etyl axetat (2 x 1L). Nhũ tương này được phá vỡ bằng cách bổ sung nước muối (1L). Các lớp hữu cơ được thu hồi, kết hợp, làm khô qua natri sulfat khan và cô đặc dưới áp suất giảm để tạo ra sản phẩm (360g). Sản phẩm thu hồi được tinh chế bằng sắc ký silica gel bằng cách sử dụng hỗn hợp etyl axetat/hexan làm chất rửa giải để tạo ra sản phẩm mong muốn (150g). NMR thể hiện rằng sản phẩm có cấu trúc thống nhất với axit 2-(1,1-dimetyl-3-oxo-2,3-dihydro-1H-inden-2-yl)axetic

Bước 4

Sản phẩm (10g) từ Bước 3 và 2-amino-2-metylpropanol (5g) được hòa tan trong xylen (45mL) trong bình đáy tròn một cổ dung tích 250mL (RB) có ống chữ U Dean-Stark và bộ ngưng tụ nước trong N₂ trơ. Hỗn hợp thu được được đun nóng trong điều kiện hồi lưu trong 20 giờ. Sau đó, hỗn hợp này được làm mát và tinh chế bằng phương pháp sắc ký silica gel bằng cách sử dụng hỗn hợp etyl axetat/hexan làm chất rửa giải để tạo ra một sản phẩm dạng dầu chính (6g). NMR thể hiện rằng sản phẩm có cấu trúc thống nhất với 2-((4,4-dimetyl-4,5-dihydrooxazol-2-yl)metyl)-3,3-dimetyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-on.

Bước 5

Sản phẩm dạng dầu từ Bước 4 được hòa tan trong tetrahydrofuran khan (40mL) trong bình đáy tròn một cổ dung tích 250ml trong N₂ trơ. Magie bromua

(4g) được bổ sung vào bình này. Bình được đặt trong bể nước đá. Dung dịch chứa 3-metoxyphenyl magie bromua trong tetrahydrofuran (40mL, 1M) được bổ sung vào hỗn hợp qua phễu bổ sung trong vòng 10 phút. Bể nước đá được loại bỏ khi bổ sung. Hỗn hợp thu được được khuấy trong 1 giờ và sau đó được rót vào nước đá. Huyền phù được axit hóa bằng dung dịch axit clohydric 10% và chiết bằng dietyl ete. Lớp trên cùng được cô đặc để tạo ra phần cặn dạng dầu. Phần cặn này được hòa tan trong hỗn hợp chứa dioxan và dung dịch axit clohydric 3N (50/50mL) và hỗn hợp thu được được đun nóng trong các điều kiện hồi lưu trong 3 giờ. Hỗn hợp được làm mát và chiết bằng etyl axetat. Lớp trên cùng thu hồi được làm khô qua natri sulfat và cô đặc để tạo ra phần cặn dạng dầu. Phần cặn này được tinh chế bằng phương pháp sắc ký silica gel bằng cách sử dụng hỗn hợp etyl axetat/hexane là chất rửa giải để tạo ra sản phẩm dạng dầu (6g) chứa axit 2-(3-(2-metoxyphenyl)-1,1-dimethyl-1H-inden-2-yl)axetic được sử dụng trong bước tiếp theo mà không cần tinh chế tiếp.

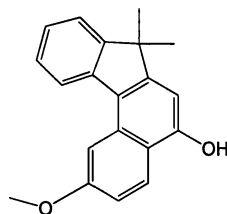
Bước 6

Sản phẩm từ Bước 5 (6g) được hòa tan trong anhydrit axetic (30mL) trong bình đáy tròn một cổ dung tích 250ml trong N₂ trơ. Dung dịch thu được được đun nóng trong điều kiện hồi lưu trong 1,5 giờ. Chất xúc tác Bismut(III) triflometansulfonat (0,1g) được bổ sung vào hỗn hợp nóng này. Sự hồi lưu được tiếp tục trong 2 giờ. Hỗn hợp phản ứng được làm mát và độ pH giảm 6-7 bằng kali hydroxit và natri bicacbonat. Sản phẩm được chiết bằng etyl axetat và dung dịch được làm khô qua natri sulfat. Dung môi được cất phần nhẹ dưới áp suất giảm. Sản phẩm thu được chứa 2-metoxy-7,7-dimethyl-7H-benzo[c]florene-5-yl axetat được làm khô trong chân không để tạo ra sản phẩm (6g) được sử dụng ở bước tiếp theo mà không cần tinh chế tiếp.

Bước 7

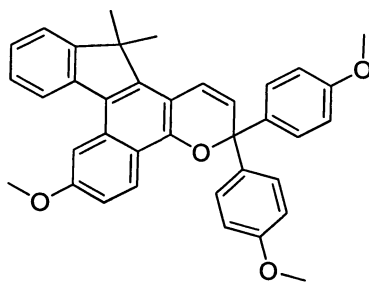
Sản phẩm từ Bước 6 (6g) được hòa tan trong metanol khan (50mL) trong bình đáy tròn một cổ dung tích 250ml trong N₂ trơ. Axit clohydric đặc (1mL) được bổ sung vào bình. Dung dịch thu được được đun nóng trong điều kiện hồi lưu trong 2 giờ. Hỗn hợp phản ứng được ngưng tụ và phần cặn được tinh chế bằng phương pháp sắc ký silica gel bằng cách sử dụng hỗn hợp etyl axetat/hexan làm chất rửa

giải để tạo ra sản phẩm mong muốn (1,4g). Phép phân tích NMR cho thấy sản phẩm có cấu trúc thống nhất với 2-metoxi-7,7-dimetyl-7H-benzo[c]florene-5-ol như được thể hiện bằng công thức sau:



Ví dụ 1A

Sản phẩm từ Ví dụ 1 (1,5g), được hòa tan trong diclometan (20mL) trong bình một cổ dung tích 100mL, tiếp theo bổ sung axit dodexyl benzen sulfonic (0,02g). 1,1-Bis(4-metoxiphenyl)-2-propyn-1-ol (0.7g) được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng. Hỗn hợp này được khuấy ở nhiệt độ trong phòng và kiểm tra bằng phép phân tích TLC. Khi hoàn thành phản ứng, sản phẩm được tinh chế bằng phương pháp sắc ký silica gel bằng cách sử dụng hỗn hợp etyl axetat/hexan làm chất rửa giải. Sau đó, sản phẩm chính được kết tinh lại để tạo ra sản phẩm mong muốn (1g). NMR thể hiện rằng sản phẩm có cấu trúc thống nhất với 3,3-bis(4-metoxiphenyl)-7-metoxi-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran như được thể hiện bằng công thức sau.



Ví dụ 2

Bước 1

4- Metoxyphenyl magie bromua trong tetrahydrofuran (200mL, 1M) được nạp vào bình đáy tròn một cổ dung tích 1L qua phễu bổ sung trong N₂ trơ. Sản

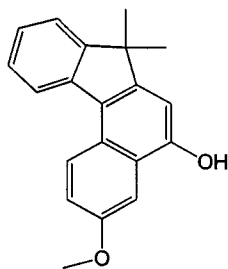
phẩm từ Bước 3 của Ví dụ 1, axit 2-(1,1-dimetyl-3-oxo-2,3-dihydro-1H-inden-2-yl)axetic (9g) trong dung dịch tetrahydrofuran khan (60mL) được bổ sung nhỏ giọt vào dung dịch Grignard trong 30 phút. Hỗn hợp phản ứng được khuấy ở nhiệt độ trong phòng trong 20 giờ. Hỗn hợp này được rót vào nước đá và huyền phù thu được được axit hóa bằng cách bổ sung dung dịch axit clohydric 10% (200mL). Hỗn hợp này được chiết bằng etyl axetat. Lớp trên cùng thu hồi được được cô đặc để tạo ra sản phẩm chính (24g). Sản phẩm thu hồi được và pyridinium p-toluensulfonat (1g) được hòa tan trong toluen (150mL) trong bình đáy tròn một cổ dung tích 500mL có ống cỡ U Dean-Stark và bộ ngưng tụ nước. Hỗn hợp này được đun nóng trong điều kiện hồi lưu trong 3 giờ. Hỗn hợp phản ứng được ngưng tụ để tạo ra sản phẩm chính (24g). Phần cặn được lọc qua cột silica gel bằng cách sử dụng hỗn hợp etyl axetat/hexan làm chất rửa giải để thu được sản phẩm chính (13g). Sản phẩm thu hồi được chứa axit 2-(3-(3-metoxypheyl)-1,1-dimetyl-1H-inden-2-yl)axetic được sử dụng trong bước tiếp theo mà không cần tinh chế tiếp.

Bước 2

Sản phẩm từ Bước 1 (20g) được hòa tan trong axetic khan (50mL) trong bình đáy trong một cổ dung tích 500mL được trang bị bộ ngưng tụ nước trong N₂ trơ. Chất xúc tác Bismut(III) triflometansulfonat (0,1g) được bổ sung vào hỗn hợp này. Hỗn hợp được đun nóng trong điều kiện hồi lưu trong 6 giờ. Hỗn hợp được cô đặc và sản phẩm thu hồi được chứa 3-metoxi-7,7-dimetyl-7H-benzo[c]flore-5-yl axetat được sử dụng ở bước tiếp theo mà không cần tinh chế tiếp.

Bước 3

Tuân theo quy trình ở Bước 7 của Ví dụ 1 trừ việc sản phẩm từ Bước 2 trên đây được sử dụng thay cho 3-metoxi-7,7-dimetyl-7H-benzo[c]flore-5-yl axetat để tạo ra sản phẩm mong muốn. Phép phổ khối cho thấy sản phẩm có trọng lượng phân tử là 290 thống nhất với cấu trúc của 3-metoxi-7,7-dimetyl-7H-benzo[c]flore-5-ol được thể hiện trong công thức sau:



Ví dụ 3

Bước 1

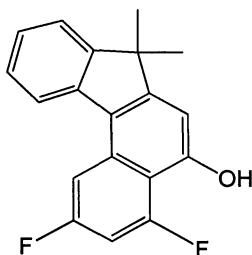
3,5-diflophenylmagie bromua trong dung dịch diethyl ete (0,8M, 350mL) được nạp vào bình đáy tròn một cổ dung tích 2L trong N₂ trơ. Sản phẩm từ Bước 3 của Ví dụ 1, axit 2-(1,1-dimetyl-3-oxo-2,3-dihydro-1H-inden-2-yl)axetic (8g) trong dung dịch tetrahydrofuran khan (60mL) được bổ sung từng giọt vào dung dịch Grignard trong 30 phút. Hỗn hợp phản ứng được khuấy ở nhiệt độ trong phòng trong 20 giờ. Hỗn hợp này được rót vào nước đá và huyền phù thu được axit hóa bằng dung dịch axit clohydric 10% (300mL). Hỗn hợp được chiết bằng etyl axetat. Lớp trên cùng thu hồi được được cô đặc để tạo ra sản phẩm (24g). Sản phẩm và pyridinium p-toluensulfonat (1g) được hòa tan trong toluen (100mL) trong bình đáy tròn một cổ dung tích 500ml với ống cỡ U Dean-Stark và bộ ngưng tụ nước. Hỗn hợp được đun nóng trong điều kiện hồi lưu trong 3 giờ. Sau đó, hỗn hợp phản ứng được cô đặc để tạo ra sản phẩm chính (20g). Sản phẩm thu hồi được chứa axit 2-(3-(2,4-diflophenyl)-1,1-dimetyl-1H-inden-2-yl)axetic được sử dụng ở bước tiếp theo mà không cần tinh chế tiếp.

Bước 2

Sản phẩm từ Bước 1 (20g) được hòa tan trong axetic khan (50mL) trong bình đáy tròn một cổ dung tích 500ml được trang bị bộ ngưng tụ nước trong N₂ trơ. Chất xúc tác Bismut(III) triflometansulfonat (0,1g) được bổ sung vào hỗn hợp. Hỗn hợp được đun nóng trong điều kiện hồi lưu trong 6 giờ. Hỗn hợp thu được được ngưng tụ và sản phẩm dạng dầu thu hồi được chứa 2,4-diflo-7,7-dimetyl-7H-benzo[c]florene-5-yl axetat được sử dụng ở bước tiếp theo mà không cần tinh chế tiếp.

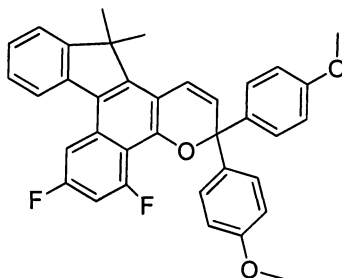
Bước 3

Sản phẩm từ Bước 2 (20g), được hòa tan trong metanol (100mL) trong bình đáy tròn một cổ dung tích 250mL, tiếp đó bổ sung dung dịch axit clohydric đặc (37%, 0,5mL). Hỗn hợp này được đun nóng trong điều kiện hồi lưu trong 3 giờ. Dung môi được loại bỏ dưới áp suất giảm để tạo ra sản phẩm chính (18g). Sản phẩm chính được tinh chế bằng phương pháp sắc ký silica gel để tạo ra sản phẩm mong muốn (10g). Phổ UV cho thấy sản phẩm có tính chất thống nhất với cấu trúc của 2,4-diflo-7,7-dimetyl-7H-benzo[c]florene-5-ol được thể hiện trong công thức sau:



Ví dụ 3A

Tuân theo quy trình của Ví dụ 1A trừ việc sản phẩm của Ví dụ 3 được sử dụng thay cho sản phẩm của Ví dụ 1 và axit p-toluensulfonic monohydrat (0,1g) được sử dụng thay cho axit dodecyl benzen sulfonic (1 giọt). NMR cho thấy sản phẩm có cấu trúc thống nhất với 3,3-bis(4-metoxiphenyl)-5,7-diflo-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran như được thể hiện bằng công thức sau:



Phần 2: Thử nghiệm tính năng đổi màu theo ánh sáng và kết quả

Tính năng đổi màu theo ánh sáng của các vật liệu đổi màu theo ánh sáng của các Ví dụ 1A và 3A được thử nghiệm như sau. Lượng vật liệu đổi màu theo ánh sáng được thử nghiệm, được tính toán để tạo ra dung dịch $1,5 \times 10^{-3}$ M, được bổ sung vào bình chứa 50g hỗn hợp monome chứa 4 phần bisphenol A dimetacrylat được etoxy hóa (BPA 2EO DMA), 1 phần poly(etylen glycol) 600 dimetacrylat, và 0,033% trọng lượng 2,2'-azobis(2-metyl propionitril) (AIBN). Vật liệu đổi màu theo ánh sáng material được hòa tan vào hỗn hợp monome bằng cách khuấy và đun nóng nhẹ nếu cần. Sau khi thu được dung dịch trong, dung dịch này được loại khí trong chân không trước khi rót vào khuôn tạo tấm phẳng có kích thước bên trong 2,2 mm x 15,24 cm (6 in) x 15,24 cm (6 in). Khuôn được hàn kín và đặt trong dòng khí ngang, lò cài đặt được được đặt chương trình tăng nhiệt độ từ 40°C đến 95°C trong khoảng thời gian 5 giờ, giữ nhiệt độ ở 95°C trong 3 giờ và sau đó giảm nhiệt độ xuống 60°C trong khoảng thời gian 2 giờ. Sau khi khuôn được mở, tấm polyme được cắt bằng cách sử dụng dao chuyên dụng để khắc lên bề mặt và tách thành những miếng vuông thử nghiệm 5,1 cm (2 in).

Các miếng vuông thử nghiệm đổi màu theo ánh sáng được chuẩn bị như được mô tả trên đây được thử nghiệm đáp ứng đổi màu theo ánh sáng trên bề quang học. Trước khi thử nghiệm trên bề quang học, các miếng vuông thử nghiệm đổi màu theo ánh sáng được phơi ra ánh sáng cực tím 365nm trong khoảng 15 phút để làm cho vật liệu đổi màu theo ánh sáng chuyển từ dạng-trạng thái nền sang dạng-trạng thái hoạt hóa, và sau đó đặt trong lò 75°C trong khoảng 15 phút để cho phép vật liệu đổi màu theo ánh sáng chuyển ngược lại sang dạng-trạng thái nền. Những miếng vuông thử nghiệm này sau đó được làm mát đến nhiệt độ trong phòng, cho tiếp xúc với ánh sáng huỳnh quang trong ít nhất 2 giờ, và sau đó bọc kín (tức là, trong môi trường tối) trong ít nhất 2 giờ trước khi thử nghiệm trên bề quang học được giữ ở 23°C (73°F).

Bề quang học được lắp bộ lọc băng thông Schott 3mm KG-2, (các) bộ lọc mật độ trung tính và đèn hồ quang Newport Model# 67005 300-wat với nguồn điện Model# 69911 kết hợp với bộ đếm thời gian phơi sáng kỹ thuật số Newport Model 689456 được sử dụng để điều khiển cường độ của tia xạ dùng để hoạt hóa mẫu. Cửa trap điều khiển bằng máy tính tốc độ cao Uniblitz model# CS25S3ZM0 (với bộ điều

khí model# VMM-D3), thấu kính tụ quang bằng đá silic nóng chảy dùng để chuẩn trực tia của đèn hoạt hóa qua bể nước thủy tinh thạch anh đến khoang chứa mẫu.

Nguồn sáng dải rộng được tạo ra tùy ý để kiểm tra số đo đáp ứng được định hướng xuyên qua mẫu sao cho góc giữa nguồn hoạt hóa và tia kiểm tra là 30 độ với mẫu được bố trí vuông góc với tia kiểm tra này. Nguồn sáng tia rộng thu được bằng cách gộp và kết hợp ánh sáng được lọc riêng rẽ từ đèn halogen vonfram 100-Wat (được điều khiển bằng nguồn điện có hiệu điện thế không đổi Lambda UP60-14) với cáp quang sợi hai nhánh đầu chẻ để tăng cường độ ánh sáng bước sóng ngắn. Sau khi đi qua mẫu, ánh sáng kiểm tra này được tập trung lại vào khối cầu hội tụ 5,08cm (2 in) và đi vào quang phổ kế Ocean Optics S2000 bằng cáp sợi quang học. Phần mềm độc quyền Ocean Optics SpectraSuite và PPG được sử dụng để đo đáp ứng và điều khiển việc vận hành bộ quang học.

$\lambda_{\text{max-vis}}$ là bước sóng trong phổ nhìn thấy mà ở đó xảy ra sự hấp thụ tối đa của dạng-trạng thái hoạt hóa của hợp chất đổi màu theo ánh sáng trong mẫu thử nghiệm vuông. Bước sóng $\lambda_{\text{max-vis}}$ được xác định bằng cách thử nghiệm các mẫu thử nghiệm vuông đổi màu theo ánh sáng trong quang phổ kế Varian Cary 4000 UV-Visible.

Độ thay đổi của mật độ quang ở mức bão hòa đối với mỗi mẫu thử nghiệm được xác định bằng cách mở cửa trập từ đèn xenon và đo độ truyền qua sau khi cho chip thử nghiệm phơi ra bức xạ UVA 3W/m² trong 30 phút. Độ thay đổi mật độ quang ở mức bão hòa được tính bằng công thức: $\Delta OD = \log (\%T_b/\%T_a)$, trong đó $\%T_b$ là tỷ lệ phần trăm truyền qua ở trạng thái mất màu, $\%T_a$ là tỷ lệ phần trăm truyền qua ở trạng thái hoạt hóa và đều ở bước sóng $\lambda_{\text{max-vis}}$ và phép logarit có cơ số 10. Chu kỳ bán mờ đầu tiên (“ $T_{1/2}$ ”) hoặc tốc độ mất màu là khoảng thời gian tính bằng giây để độ hấp thụ của trạng thái hoạt hóa của vật liệu đổi màu theo ánh sáng trong mẫu thử nghiệm vuông đạt được một nửa ΔOD ở trị số bão hòa ở nhiệt độ trong phòng (23°C), sau khi loại bỏ nguồn sáng hoạt hóa. Độ nhạy ($\Delta OD/\text{phút}$) là số đo tốc độ tối đi của mẫu và được tính bằng phương trình: $\Delta OD_{\text{sen}} = \Delta OD_{5\text{min}} \times 12$. Kết quả được liệt kê trong Bảng 1.

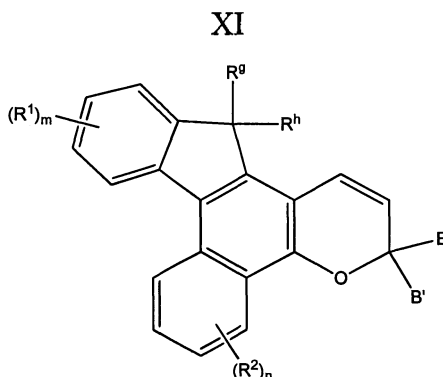
Bảng 1 – Kết quả thử nghiệm tính năng đổi màu theo ánh sáng

Ví dụ #	$\lambda_{\text{max-vis}}$ (nm)	Độ nhạy ($\Delta\text{OD}/\text{phút}$)	ΔOD ở mức bão hòa	$T_{1/2}$ (giây)
1A	546	0,56	1,16	217
3A	551	0,55	0,64	73

Sáng chế được mô tả có viện dẫn nhiều chi tiết cụ thể trong các phương án cụ thể của nó. Các chi tiết này không nên được xem là giới hạn phạm vi của sáng chế trừ khi chúng được bao gồm trong các yêu cầu bảo hộ kèm theo.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp điều chế hợp chất naphtholpyran được ngưng tụ indeno có công thức XI:



trong đó, m và n độc lập được chọn từ 0 đến 4,

R^1 đối với mỗi m là halogen hoặc R_{10}' , trong đó R_{10}' là hydro,

R^2 đối với mỗi n là hydrocacbyl độc lập tùy ý được ngắt mạch với ít nhất một trong số các nhóm -O-, hoặc -S-, và hỗn hợp của chúng; hydrocacbyl được thể được ngắt mạch với ít nhất một trong số các nhóm -O-, hoặc -S-, và hỗn hợp của chúng; halogen; -O- R_{10}' , trong đó mỗi R_{10}' được độc lập chọn từ nhóm bao gồm hydro, hydrocacbyl hoặc hydrocacbyl được thể,

R^g và R^h độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hydro; hydrocacbyl, và

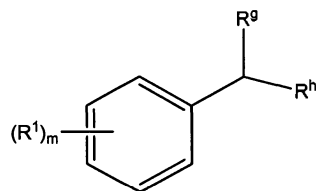
mỗi B và B' độc lập được chọn từ nhóm bao gồm aryl không được thể, aryl được thể, heteroaryl không được thể, heteroaryl được thể, B và B' cùng nhau tạo thành cấu trúc vòng được chọn từ nhóm bao gồm floren-9-yliden không được thể, floren-9-yliden được thể, vòng hydrocacbon một vòng xoắn no, vòng hydrocacbon hai vòng xoắn no và vòng hydrocacbon ba vòng xoắn no,

phương pháp này bao gồm bước:

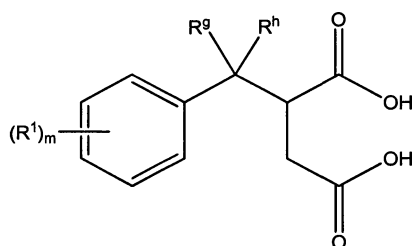
(a) cho alkyl benzen có công thức II phản ứng với anhyrit maleic với sự có mặt của peroxit bishydrocacbyl có công thức $R^a-O-O-R^b$, trong đó mỗi R^a và R^b độc lập là hydrocacbyl hoặc hydrocacbyl được thể,

nhờ đó tạo ra hợp chất trung gian được thể axit suxinic có công thức III:

II

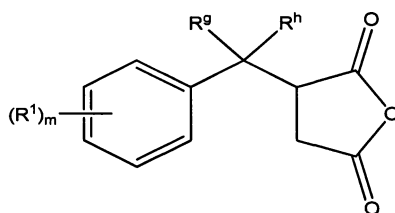


III



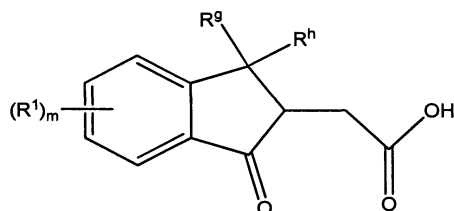
(b) chuyển hóa hợp chất trung gian được thể axit succinic có công thức III thành hợp chất trung gian được thể anhydrit succinic có công thức IV:

IV



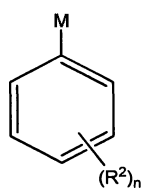
(c) chuyển hóa hợp chất trung gian được thể anhydrit succinic có công thức IV thành hợp chất trung gian axit indanon có công thức V:

V



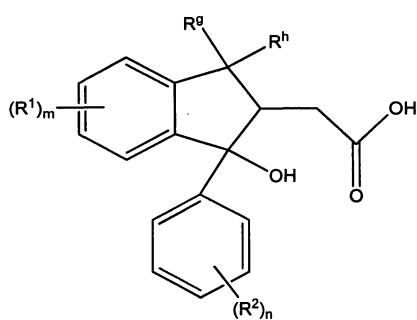
(d) cho hợp chất trung gian axit indanon có công thức V phản ứng với chất ái nhân có công thức VI để tạo ra hợp chất trung gian indanon được thể có ít nhất một trong số các công thức VIIa, VIIb và VIIc:

VI

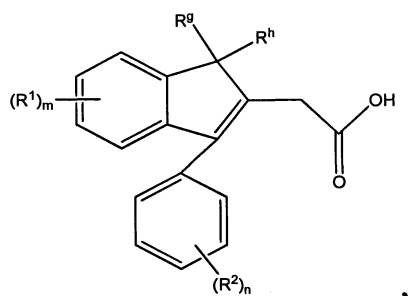


trong đó M là ion đổi bao gồm kim loại được chọn từ nhóm bao gồm Mg, Li, Cu và hỗn hợp của chúng:

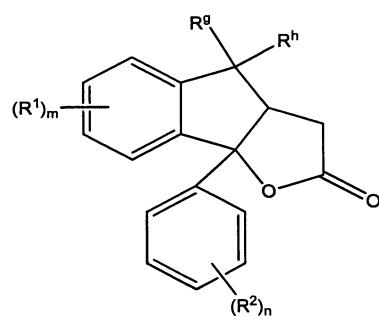
VIIa



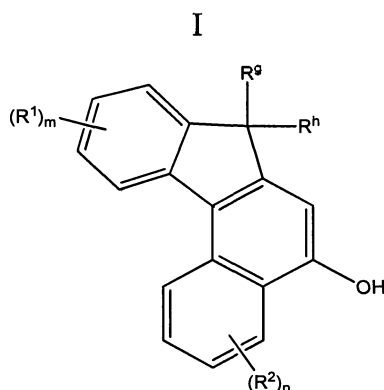
VIIb



VIIc

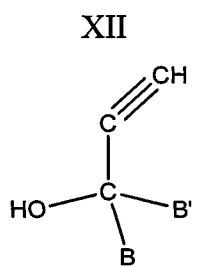


(e) chuyển hóa hợp chất trung gian indanon được thể có ít nhất một trong số các công thức VIIa, VIIb và VIIc này thành hợp chất naphthol được ngưng tụ indeno có công thức I:



và

(f) cho hợp chất naphthol được ngưng tụ indeno có công thức I phản ứng với rượu propargyl có công thức XII, nhờ đó tạo ra hợp chất naphthopyran được ngưng tụ indeno có công thức XI:

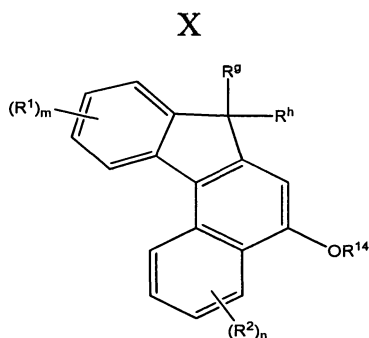


2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó bước cho alkyl benzen có công thức II phản ứng với anhydrit maleic, được tiến hành với sự có mặt của chất tạo gốc tự do chứa peroxit bishydrocacbyl có công thức $R^a-O-O-R^b$, trong đó mỗi R^a và R^b độc lập là C_1 đến C_{10} alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh.

3. Phương pháp theo điểm 1, trong đó bước chuyển hóa hợp chất trung gian được thể anhydrit suxinic có công thức IV thành hợp chất trung gian axit indanon có công thức V, được tiến hành với sự có mặt của axit Lewis.

4. Phương pháp theo điểm 3, trong đó axit Lewis là $AlCl_3$.

5. Phương pháp theo điểm 1, trong đó bước chuyển hóa hợp chất trung gian indanon có ít nhất một trong số các công thức VIIa, VIIb và VIIc thành hợp chất naphтол được ngưng tụ indeno có công thức I được tiến hành với sự có mặt của hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm halogenua của axit cacboxylic, anhydrit của axit cacboxylic, sulfonyl halogenua và hỗn hợp của chúng, nhờ đó tạo ra hợp chất trung gian naphто được ngưng tụ indeno có công thức X sau:



trong đó R^{14} được chọn từ nhóm bao gồm $-C(O)-R^{15}$ và $-S(O)(O)R^{15}$, trong đó R^{15} được chọn từ nhóm bao gồm hydrocacbyl và halohydrocacbyl, và

cho hợp chất trung gian naphто được ngưng tụ indeno có công thức X phản ứng với axit Brønsted, nhờ đó tạo ra hợp chất naphтол được ngưng tụ indeno có công thức I.

6. Phương pháp theo điểm 1, trong đó bước chuyển hóa hợp chất trung gian indanon có ít nhất một trong số các công thức VIIa, VIIb và VIIc thành hợp chất naphтол được ngưng tụ indeno có công thức I, được tiến hành với sự có mặt của axit Brønsted.

7. Phương pháp theo điểm 6, trong đó axit Brønsted được chọn từ nhóm bao gồm axit cacboxylic, axit sulfonic, axit phosphoric, và hỗn hợp của chúng.

8. Phương pháp theo điểm 1, trong đó:

R^2 đối với mỗi n độc lập là halogen được chọn từ nhóm bao gồm flo và clo;

C_1-C_6 alkyl;

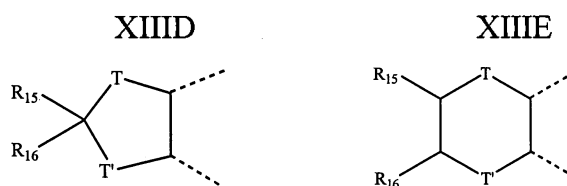
C_3-C_7 xycloalkyl;

phenyl được thế hoặc không được thế, các phần tử thế của phenyl được chọn từ nhóm bao gồm halogen, halo(C₁-C₆)alkyl, C₁-C₆ alkyl hoặc C₁-C₆ alkoxy;

-O-R₁₀', trong đó R₁₀' là C₁-C₆ alkyl, phenyl(C₁-C₃)alkyl, phenyl(C₁-C₃)alkyl được thế mono(C₁-C₆)alkyl, phenyl(C₁-C₃)alkyl được thế mono(C₁-C₆)alkoxy, (C₁-C₆)alkoxy(C₂-C₄)alkyl, C₃-C₇ xycloalkyl, hoặc C₃-C₇ xycloalkyl được thế mono(C₁-C₄)alkyl;

hoặc

hai nhóm R² liên kề, độc lập cùng nhau tạo thành nhóm có một trong số các công thức XIID và XIIE:



trong đó mỗi T và T' độc lập là oxy, trong đó R₁₅ và R₁₆ như được xác định trên đây;

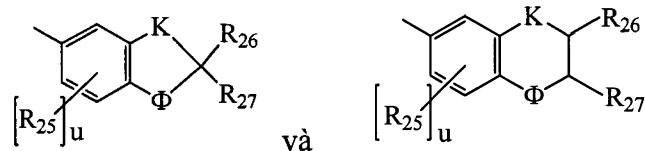
mỗi B và B' độc lập là:

nhóm aryl được thế một lần bằng phần tử thế phản ứng hoặc phần tử thế tương thích; phenyl được thế; aryl được thế; 9-julolindinyl được thế; nhóm dị vòng thơm được thế được chọn từ nhóm bao gồm pyridyl, furanyl, benzofuran-2-yl, benzofuran-3-yl, thienyl, benzothien-2-yl, benzothien-3-yl, dibenzofuranyl, dibenzothienyl, cacbazoyl, benzopyridyl, indolinyl, và florenyl, trong đó phần tử thế của phenyl, aryl, 9-julolindinyl, hoặc dị vòng thơm là phần tử thế phản ứng R; nhóm phenyl hoặc aryl không được thế, được thế một lần, được thế hai lần hoặc được thế ba lần; 9-julolidinyl; hoặc nhóm dị vòng không được thế, được thế một lần hoặc được thế hai lần được chọn từ nhóm bao gồm pyridyl, furanyl, benzofuran-2-yl, benzofuran-3-yl, thienyl, benzothien-2-yl, benzothien-3-yl, dibenzofuranyl, dibenzothienyl, cacbazoyl, benzopyridyl, indolinyl, và florenyl, trong đó mỗi phần tử thế của phenyl, aryl và dị vòng thơm độc lập là:

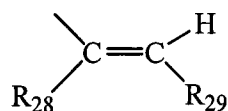
hydroxyl, nhóm $-C(=O)R_{21}$, trong đó R_{21} là $-OR_{22}$, $-N(R_{23})R_{24}$, piperidino, hoặc morpholino, trong đó R_{22} là alyl, C_1-C_6 alkyl, phenyl, phenyl được thế mono(C_1-C_6)alkyl, phenyl được thế mono(C_1-C_6)alkoxy, phenyl(C_1-C_3)alkyl, phenyl(C_1-C_3)alkyl được thế mono(C_1-C_6)alkyl, phenyl(C_1-C_3)alkyl được thế mono(C_1-C_6)alkoxy, C_1-C_6 alkoxy(C_2-C_4)alkyl hoặc C_1-C_6 haloalkyl, R_{23} và R_{24} mỗi nhóm độc lập là C_1-C_6 alkyl, C_5-C_7 xycloalkyl, phenyl hoặc phenyl được thế, các phần tử thế của phenyl là C_1-C_6 alkyl hoặc C_1-C_6 alkoxy, và các phần tử thế halo là clo hoặc flo, aryl, mono(C_1-C_{12})alkoxyaryl, di(C_1-C_{12})alkoxyaryl, mono(C_1-C_{12})alkylaryl, di(C_1-C_{12})alkylaryl, haloaryl, C_3-C_7 xycloalkylaryl, C_3-C_7 xycloalkyl, C_3-C_7 xycloalkyloxy, C_3-C_7 xycloalkyloxy(C_1-C_{12})alkyl, C_3-C_7 xycloalkyloxy(C_1-C_{12})alkoxy, aryl(C_1-C_{12})alkyl, aryl(C_1-C_{12})alkoxy, aryloxy, aryloxy(C_1-C_{12})alkyl, aryloxy(C_1-C_{12})alkoxy, mono- hoặc di(C_1-C_{12})alkylaryl(C_1-C_{12})alkyl, mono- hoặc di(C_1-C_{12})alkoxyaryl(C_1-C_{12})alkyl, mono- hoặc di(C_1-C_{12})alkylaryl(C_1-C_{12})alkoxy, mono- hoặc di(C_1-C_{12})alkoxyaryl(C_1-C_{12})alkoxy, amino, mono- hoặc di(C_1-C_{12})alkylamino, diarylamino, piperazino, N -(C_1-C_{12})alkylpiperazino, N -arylpiperazino, aziridino, indolino, piperidino, morpholino, thiomorpholino, tetrahydroquinolino, tetrahydroisoquinolino, pyrrolidyl, C_1-C_{12} alkyl, C_1-C_{12} haloalkyl, C_1-C_{12} alkoxy, mono(C_1-C_{12})alkoxy(C_1-C_{12})alkyl, acryloxy, metacryloxy, hoặc halogen;

nhóm không được thế hoặc được thế một lần được chọn từ nhóm bao gồm pyrazolyl, imidazolyl, pyrazolinyl, imidazolinyl, pyrrolinyl, phenothiazinyl, phenoxazinyl, phenazinyl, và acridinyl, mỗi phần tử thế là C_1-C_{12} alkyl, C_1-C_{12} alkoxy, phenyl, hoặc halogen;

nhóm có một trong số các công thức:



trong đó K là $-\text{CH}_2-$ hoặc $-\text{O}-$, và Φ là $-\text{O}-$ hoặc nitơ được thế, miễn là nếu Φ là nitơ được thế, K là $-\text{CH}_2-$, các phần tử thế của nitơ được thế là hydro, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkyl, hoặc $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ axyl, mỗi R_{25} độc lập được chọn cho mỗi lần xuất hiện từ nhóm bao gồm $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkoxy, hydroxy, và halogen, mỗi R_{26} và R_{27} độc lập là hydro hoặc $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkyl, và u là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 2; hoặc nhóm có công thức:



trong đó R_{28} là hydro hoặc $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkyl, và R_{29} là nhóm không được thế, được thế một lần hoặc được thế hai lần được chọn từ nhóm bao gồm naphthyl, phenyl, furanyl, và thienyl, trong đó các phần tử thế là $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkoxy, hoặc halogen; hoặc

B và B' cùng nhau tạo thành một trong số các nhóm floren-9-yliden, floren-9-yliden được thế một lần hoặc hai lần, mỗi phần tử thế của floren-9-yliden độc lập được chọn từ nhóm bao gồm $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkoxy, và halogen.

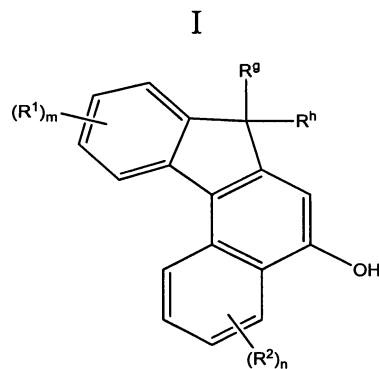
9. Phương pháp theo điểm 8, trong đó:

R^2 đối với mỗi n độc lập được chọn từ nhóm bao gồm phenyl không được thế, phenyl được thế, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkyl, $\text{C}_3\text{-C}_7$ xycloalkyl, $\text{C}_1\text{-C}_8$ haloalkyl, flo, clo, và $-\text{O-R}_{10}'$,

và

mỗi B và B' độc lập được chọn từ nhóm bao gồm aryl được thế bằng $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkoxy và aryl được thế bằng morpholino.

10. Phương pháp điều chế hợp chất naphтол được ngưng tụ indeno có công thức I:



trong đó, m và n độc lập được chọn từ 0 đến 4,

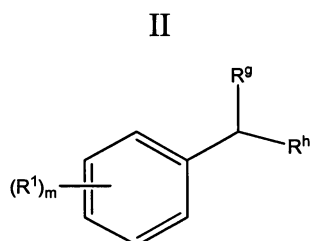
R^1 đối với mỗi m là halogen hoặc R_{10}' , trong đó R_{10}' là hydro,

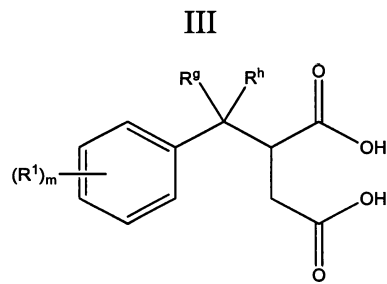
R^2 đối với mỗi n là hydrocacblyl độc lập tùy ý được ngắt mạch với ít nhất một trong số các nhóm -O-, hoặc -S-, và hỗn hợp của chúng; hydrocacblyl được thể được ngắt mạch với ít nhất một trong số các nhóm -O-, hoặc -S-, và hỗn hợp của chúng; và halogen, và

mỗi R^g và R^h độc lập là hydro hoặc hydrocacblyl,

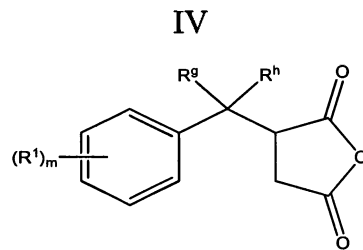
phương pháp này bao gồm bước:

- (a) cho alkyl benzen có công thức II phản ứng với anhyrit maleic với sự có mặt của peroxit bishydrocacblyl có công thức $R^a-O-O-R^b$, trong đó mỗi R^a và R^b độc lập là hydrocacblyl hoặc hydrocacblyl được thể, nhờ đó tạo ra hợp chất trung gian được thể axit suxinic có công thức III:

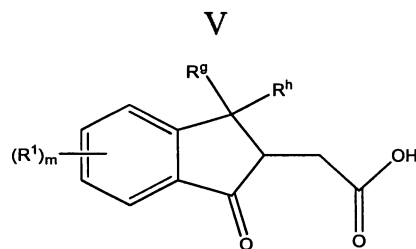




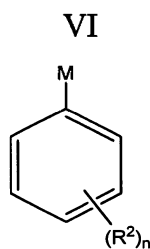
(b) chuyển hóa hợp chất trung gian được thể axit succinic có công thức III thành hợp chất trung gian được thể anhydrit succinic có công thức IV:



(c) chuyển hóa hợp chất trung gian được thể anhydrit succinic có công thức IV thành hợp chất trung gian axit indanon có công thức V:

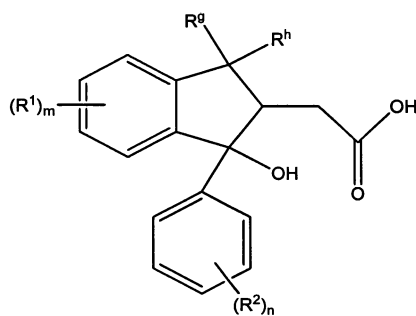


(d) cho hợp chất trung gian axit indanon có công thức V phản ứng với chất ái nhân có công thức VI để tạo ra hợp chất trung gian indanon được thể có ít nhất một trong số các công thức VIIa, VIIb và VIIc:

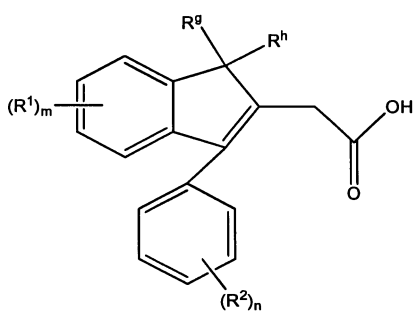


trong đó M là ion đối bao gồm kim loại được chọn từ nhóm bao gồm Mg, Li, Cu và hỗn hợp của chúng:

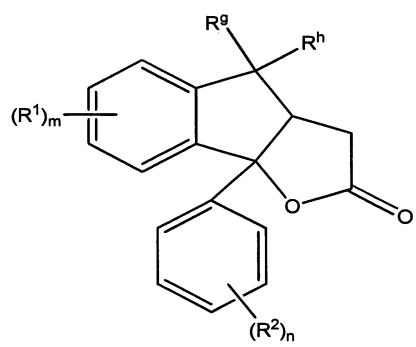
VIIa



VIIb



VIIc

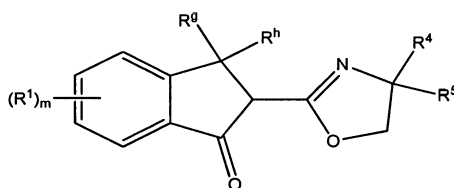


và

(e) chuyển hóa hợp chất trung gian indanon được thể có ít nhất một trong số các công thức VIIa, VIIb và VIIc này thành hợp chất naphthol được ngưng tụ indeno có công thức I.

11. Phương pháp theo điểm 10, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước:
chuyển hóa hợp chất trung gian axit indanon có công thức V thành hợp chất trung gian indanon oxazolin có công thức VIII:

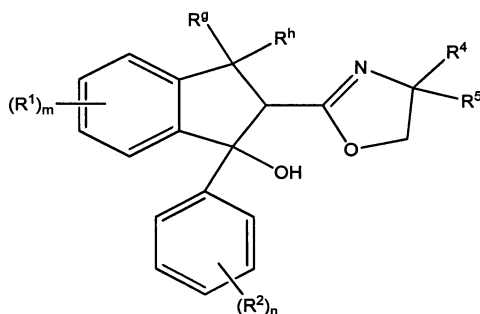
VIII



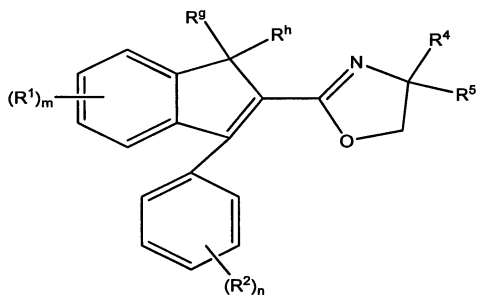
trong đó mỗi R^4 và R^5 độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hydro, hydrocacblyl và hydrocacblyl được thế,

cho hợp chất trung gian indanon oxazolin có công thức VIII phản ứng với chất ái nhân có công thức VI để tạo ra hợp chất trung gian indanon oxazolin được thế có ít nhất một trong số các công thức IXa và IXb:

IXa



IXb



chuyển hóa hợp chất trung gian indanon oxazolin được thế có ít nhất một trong số các công thức IXa và IXb thành hợp chất trung gian indanon được thế có ít nhất một trong số các công thức VIIa, VIIb và VIIc, và

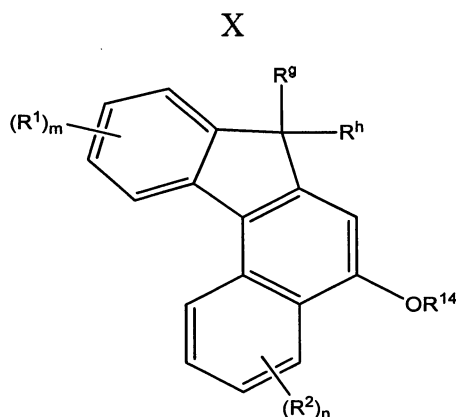
chuyển hóa hợp chất trung gian indanon được thế có ít nhất một trong số các công thức VIIa, VIIb và VIIc thành hợp chất naphtol được ngưng tụ indeno có công thức I.

12. Phương pháp theo điểm 10, trong đó bước cho alkyl benzen có công thức II phản ứng với anhydrit maleic, được tiến hành với sự có mặt chất tạo gốc tự do chứa peroxit bishydrocacbyl có công thức $R^a-O-O-R^b$, trong đó mỗi R^a và R^b độc lập là C_1 đến C_{10} alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh.

13. Phương pháp theo điểm 10, trong đó bước chuyển hóa hợp chất trung gian được thể bằng anhydrit suxinic có công thức IV thành hợp chất trung gian axit indanon có công thức V, được tiến hành với sự có mặt của axit.

14. Phương pháp theo điểm 13, trong đó axit được chọn từ nhóm bao gồm nhôm clorua, thiếc clorua, bismut tris-triflat, một hoặc nhiều axit phosphoric, và hỗn hợp của chúng.

15. Phương pháp theo điểm 10, trong đó bước chuyển hóa hợp chất trung gian indanon có ít nhất một trong số các công thức VIIa, VIIb và VIIc thành hợp chất naphtol được ngưng tụ indeno có công thức I được thực hiện với sự có mặt của hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm halogenua của axit cacboxylic, anhydrit của axit cacboxylic, sulfonyl halogenua và hỗn hợp của chúng, nhờ đó tạo ra hợp chất trung gian naphto được ngưng tụ indeno có công thức X sau:



trong đó R^{14} được chọn từ nhóm bao gồm $-C(O)-R^{15}$ và $-S(O)(O)R^{15}$, trong đó R^{15} được chọn từ nhóm bao gồm hydrocacbyl và halohydrocacbyl, và

cho hợp chất trung gian naphtho được ngưng tụ indeno có công thức X phản ứng với axit Brønsted, nhờ đó tạo ra hợp chất naphthol được ngưng tụ indeno có công thức I.

16. Phương pháp theo điểm 10, trong đó bước chuyển hóa hợp chất trung gian indanon có ít nhất một trong số các công thức VIIa, VIIb và VIIc thành hợp chất naphthol được ngưng tụ indeno có công thức I được tiến hành với sự có mặt của axit Brønsted.

17. Phương pháp theo điểm 16, trong đó axit Brønsted được chọn từ nhóm bao gồm axit cacboxylic, axit sulfonic, axit phosphoric, và hỗn hợp của chúng.

18. Phương pháp theo điểm 10, trong đó đối với hợp chất naphthol được ngưng tụ indeno có công thức I:

R^2 đối với mỗi n độc lập là:

halogen được chọn từ nhóm bao gồm flo và clo;

C_1 - C_6 alkyl;

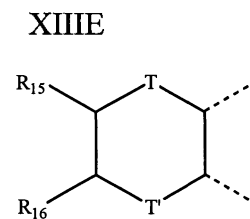
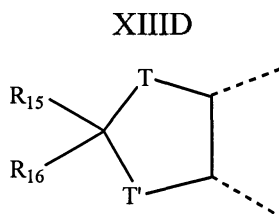
C_3 - C_7 xycloalkyl;

phenyl được thế hoặc không được thế, các phần tử thế của phenyl được chọn từ nhóm bao gồm halogen, halo(C_1 - C_6)alkyl, C_1 - C_6 alkyl hoặc C_1 - C_6 alkoxy;

-O- R_{10}' trong đó R_{10}' là C_1 - C_6 alkyl, phenyl(C_1 - C_3)alkyl, phenyl(C_1 - C_3)alkyl được thế mono(C_1 - C_6)alkyl, phenyl(C_1 - C_3)alkyl được thế mono(C_1 - C_6)alkoxy, (C_1 - C_6)alkoxy(C_2 - C_4)alkyl, C_3 - C_7 xycloalkyl, hoặc C_3 - C_7 xycloalkyl được thế mono(C_1 - C_4)alkyl;

hoặc

hai nhóm liền kề R^2 , độc lập cùng nhau tạo thành nhóm có một trong số các công thức XIID và XIIE:



trong đó mỗi T và T' là oxy, trong đó R₁₅, và R₁₆ như được xác định trên đây.

19. Phương pháp theo điểm 18, trong đó:

R² đối với mỗi n độc lập được chọn từ nhóm bao gồm phenyl không được thế, phenyl được thế, C₁-C₆ alkyl, C₃-C₇ xycloalkyl, C₁-C₈ haloalkyl, flo, clo, và -O-R₁₀'.