

Ausschliessungspatent

Erteilt gemäss § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

206 785

Int.Cl.³

3(51) C 09 K 3/34

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) AP C 09 K/ 2474 757
(31) P3202761.3

(22) 26.01.83
(32) 28.01.82

(44) 08.02.84
(33) DE

(71) siehe (73)
(72) HAAS, GUENTHER, DR.; WEBER, GEORG; DE;
(73) MERCK PATENT GMBH, DARMSTADT, DE
(74) IPB (INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN) 61761/11/37 1020 BERLIN WALLSTR. 23/24

(54) FLUESSIGKRISTALLINES DIELEKTRIKUM

(57) Ein neues flüssigkristallines Dielektrium enthält mindestens einen Farbstoff der Formel I, worin R¹ und R² gleich oder verschieden sind und Alkyl oder Alkoxy mit 3 bis 8 C-Atomen oder eine Gruppe Z-Y-, der eine dieser Reste auch Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy, Z R-Ph-, R-Ph-Ph-, R-Cy-, R-Cy-Cy-, R-Cy-Ph- oder R-Ph-Cy-, Ph jeweils einen 1,4-Phenylrest, Cy jeweils einen 1,4-Cyclohexylrest, Y -CH₂-, -O-, -S-, -NH-, -CH₂CH₂-, -CH₂-O-, -CH₂-S-, -CH₂-NH- oder eine direkte Bindung und R Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1-8 C-Atomen bedeuten. Formel I

247475 7 - 1 -

Flüssigkristallines Dielektrikum

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft ein neues flüssigkristallines Dielektrikum mit einem Gehalt an einem oder mehreren
5 pleochroitischen Farbstoffen für elektrooptische Anzeigeelemente.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Bei elektrooptischen Anzeigeelementen mit flüssigkristallinen Dielektrika kann der elektrooptische
10 Effekt der Anzeige durch Einlagerung von pleochroitischen Farbstoffen ("Gast-Phase") in eine flüssigkristalline Matrix ("Wirt-Phase") erzeugt werden.
(vgl. dazu die Übersichten von COX, Mol. Cryst. Liq. Cryst., Band 55, Seiten 1 - 32 (1979); JONES und
15 REEVE, ibid., Band 60, Seiten 99 - 110 (1980); GRAY, Chimia, Band 34, Seiten 47 - 58 (1980) und die dort zitierte Literatur).

Die dazu bisher verwendeten Farbstoffe, insbesondere die bisher verwendeten roten Farbstoffe, genügen je-
20 doch den an sie gestellten Anforderungen (z.B. hoher Ordnungsgrad, befriedigende Löslichkeit in der Wirt-Phase, Beständigkeit gegen UV-Strahlen und sichtbares Licht sowie gegen Spannungen bis etwa 20 V) nur unzureichend.

247475 7 - 2 -

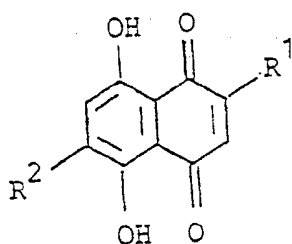
Ziel der Erfindung:

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, pleochroitische Farbstoffe, insbesondere rote Farbstoffe, aufzufinden, die die Nachteile der bekannten Farbstoffe nicht oder
5 nur in geringerem Maße aufweisen und als Komponenten flüssigkristalliner Dielektrika geeignet sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Diese Aufgabe wurde durch die Bereitstellung der Verbindungen der Formel I gelöst.

10 Es wurde gefunden, daß die Verbindung der Formel I



I

worin R¹ und R² gleich oder verschieden sind und
 Alkyl oder Alkoxy mit 3 bis 8 C-Atomen
 oder eine Gruppe Z-Y-, der eine dieser
 Reste auch Wasserstoff, Methyl, Ethyl,
 5 Methoxy oder Ethoxy,

Z R-Ph-, R-Ph-Ph-, R-Cy-, R-Cy-Cy-,
 R-Cy-Ph- oder R-Ph-Cy-,

Ph jeweils einen 1,4-Phenylene-
 rest,

Cy jeweils einen 1,4-Cyclohexylene-
 rest,

10 Y -CH₂-, -O-, -S-, -NH-, -CH₂CH₂-, -CH₂-O-,
 -CH₂-S-, -CH₂-NH- oder eine direkte Bindung
 und

R Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils
 1 - 8 C-Atomen bedeuten.

15 einen überraschend hohen Ordnungsgrad besitzen und in
 der flüssigkristallinen Matrix gut löslich sind. Sie
 sind außerdem beständig gegen UV-Strahlen und sicht-
 bares Licht sowie gegen Spannungen und weisen auch eine
 gute chemische Stabilität auf.

Einige Verbindungen der Formel I sind bekannt, nämlich das 2-Anilino- (I, $R^1 = \text{Anilino}$, $R^2 = \text{H}$; vgl. Helv. Chim. Acta, Band 26, Seite 95 (1943)), das 2-p-Anisidino- (I, $R^1 = \text{p-Anisidino}$, $R^2 = \text{H}$; ibid.),
5 das 2,6-Bis-anilino- (I, $R^1 = R^2 = \text{Anilino}$; ibid.), das 2-p-Tolylthio- (I, $R^1 = \text{p-Tolylthio}$, $R^2 = \text{H}$; vgl. J. Chem. Soc. 1955, Seite 1095) und das 2,6-Bis-p-Tolylthio-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon (I, $R^1 = R^2 = \text{p-Tolylthio}$; ibid.). Die Verwendung dieser Ver-
10 bindungen als Bestandteile flüssigkristalliner Dielektrika ist jedoch bisher nicht beschrieben.

Gegenstand der Erfindung ist ein flüssigkristallines Dielektrikum mit einem Gehalt an mindestens einem Farbstoff der Formel I.

15 Nachstehend haben R^1 , R^2 , Z, Ph, Cy, Y, R und X die angegebenen Bedeutungen, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt ist.

In den Verbindungen der Formel I sind die Alkyl- und Alkoxygruppen vorzugsweise unverzweigt;
20 sie enthalten bevorzugt 3 - 7 C-Atome. Alkyl steht dementsprechend insbesondere für Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl oder Heptyl, weiterhin bevorzugt für Octyl, Nonyl, Decyl, Isopropyl, 2-Methyl-propyl, 2-Methyl-butyl, 3-Methyl-butyl, 2-Methyl-pentyl, 3-Methyl-pentyl,

1-Methyl-hexyl, 2-Ethyl-hexyl, 1-Methyl-heptyl; Alkoxy steht insbesondere für Propyloxy, Butyloxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, weiterhin bevorzugt für Octyloxy, Nonyloxy, Decyloxy, Isopropyloxy, 2-Methyl-propyloxy, 2-Methyl-butyloxy, 3-Methyl-butyloxy, 2-Methyl-pentyloxy, 3-Methyl-pentyloxy, 1-Methylhexyloxy, 2-Ethyl-hexyloxy, 1-Methyl-heptyloxy. Der Rest R sowie einer der Reste R^1 und R^2 kann außerdem auch Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy bedeuten.

10 Der Rest Z ist vorzugsweise R-Ph-, der Rest Y vorzugsweise -S-, -NH- oder eine direkte Bindung.

Dementsprechend sind Gegenstand der Erfindung insbesondere Dielektrika mit einem Gehalt an solchen Verbindungen der Formel I, in denen mindestens einer
 15 der genannten Reste eine der vorstehend angegebenen bevorzugten Bedeutungen hat. Einige bevorzugte Gruppen von Verbindungen können durch die folgenden Teilformeln Ia bis Id ausgedrückt werden, die der Formel I entsprechen und worin die nicht näher bezeichneten Reste die bei Formel I angegebene Bedeutung haben,
 20 worin jedoch in

Ia R^1 R-Ph-Y- und
 Y -S-, -NH- oder eine direkte Bindung bedeutet

Ib R^1 R-Ph-S- und
 25 R^2 H oder R-Ph-S bedeutet,
 wobei die Reste R in den Gruppen R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können;

247475 7 - ⁶/₄ -

Ic R^1 R-Ph-NH- und
 R^2 H bedeuten;

Id R^1 R-Ph- und
 R^2 H bedeuten.

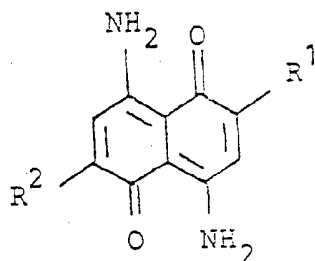
- 5 In den Verbindungen der Formel I sind, soweit sie Cyclohexylenreste enthalten, diejenigen Stereoisomeren bevorzugt, worin die beiden 1,4-Substituenten jeweils in trans-Stellung zueinander stehen.

- 10 Die Verbindungen der Formel I werden im übrigen nach an sich bekannten Methoden hergestellt, wie sie in der Literatur (z.B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt
15 und geeignet sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

- 20 Die Ausgangsstoffe können gewünschtenfalls auch in situ gebildet werden, derart, daß man sie aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert, sondern sofort weiter zu den Verbindungen der Formel I umsetzt.

247475 7-⁷/₈-

Die Verbindungen der Formel I können insbesondere durch Hydrolyse der Diaminonaphthochinone der Formel II



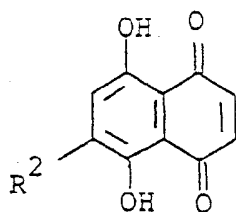
II

worin R¹ und R² die angegebene Bedeutung haben

- 5 erhalten werden, vorteilhaft durch Reaktion mit einer Mineralsäure wie Schwefelsäure in etwa 2 bis 98 %iger, vorzugsweise etwa 10 bis 30 %iger wässriger Lösung bei Temperaturen zwischen etwa 10 und etwa 150, vorzugsweise zwischen etwa 60 und 110°.

Die Ausgangsstoffe der Formel II sind beispielsweise erhältlich durch Umsetzung der entsprechenden 1,5-Dinitro-3-R¹-7-R²-naphthaline mit Schwefel in rauchender Schwefelsäure, diejenigen der Formel II, in denen R¹ und/oder R² R-Ph- bedeuten, auch durch Arylierung von 4,8-Diamino-1,5-naphthochinon mit Diazoniumsalzen der Formel R-Ph-N₂[⊕]An[⊖] (worin An[⊖] ein bei aromatischen Diazoniumsalzen übliches Anion, z.B. Chlorid, Bromid, Sulfat, bedeutet) oder durch Ullmann-Reaktion aus 4,8-Diamino-2,6-dibrom-1,5-naphthochinon und Jodbenzolderivaten der Formel R-Ph-J.

Zur Herstellung einer Verbindung der Formel I (R¹ = Z-S- oder Z-NH-, insbesondere R-Ph-S- oder R-Ph-NH-) kann man ferner ein Naphthazarinderivat der Formel III



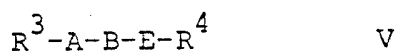
III

worin R² die angegebene Bedeutung hat

mit einem Mercaptan der Formel Z-SH oder einem Amin der Formel Z-NH₂ umsetzen. Dabei arbeitet man zweckmäßig in Gegenwart oder Abwesenheit eines zusätzlichen inerten Lösungsmittels bei Temperaturen zwischen etwa 0 und etwa 200, vorzugsweise zwischen 20 und 120°. Als inerte Lösungsmittel eignen sich beispielsweise Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol. Ein Überschuß des Mercaptans bzw. des Amins kann ebenfalls als Lösungsmittel dienen. Geht man von Naphthazarin (III, R² = H) selbst aus, so kann man die Reaktionsbedingungen so steuern, daß diese Verbindung mit einem oder zwei Molekülen Mercaptan bzw. Amin reagiert. Verwendet man z.B. das Mercaptan Z-SH im Überschuß, so entsteht vorwiegend das disubstituierte Produkt (I, R¹ = R² = Z-S-), verwendet man III (R² = H) im Überschuß, so entsteht vorwiegend das monosubstituierte Produkt (I, R¹ = Z-S-, R² = H). Ähnlich gelingt es, bei längerem Erhitzen von III (R² = H) mit überschüssigem Amin Z-NH₂ ein disubstituiertes Produkt (I, R¹ = R² = Z-NH-) zu erhalten, während bei Raumtemperatur vorwiegend das monosubstituierte Produkt (I, R¹ = Z-NH-, R² = H) entsteht, selbst wenn das Amin im Überschuß eingesetzt wird.

Die erfindungsgemäßen Dielektrika bestehen aus 2 bis 15, vorzugsweise 3 bis 12 Komponenten, darunter mindestens einem Naphthochinonfarbstoff der Formel I.

Die anderen Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus den nematischen oder nematogenen Substanzen, insbesondere den bekannten Substanzen aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexancarbonsäure-phenyl- oder cyclohexylester, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylnaphthaline, 1,4-Bis-cyclohexylbenzole, 4,4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane; ggf. halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren. Die wichtigsten als Bestandteile flüssigkristalliner Wirt-Materialien infrage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formel V charakterisieren,



20 worin A und E je ein carbo- oder heterocyclisches Ringsystem aus der aus 1,4-disubstituierten Benzol- und Cyclohexanringen, 4,4'-disubstituierten Biphenyl-, Phenylcyclohexan- und Cyclohexylcyclohexansystemen, 2,5-disubstituierten Pyrimidin- und 1,3-Dioxanringen, 25 2,6-disubstituiertem Naphthalin, Di- und Tetrahydronaphthalin, Chinazolin und Tetrahydrochinazolin gebildeten Gruppe,

5	B	-CH=CH-	-N(O)=N-
		-CH=CG	-CH=N(O)-
		-C≡C-	-CH ₂ -CH ₂ -
		-CO-O-	-CH ₂ -O-
		-CO-S-	-CH ₂ -S-
		-CH=N-	-COO-Ph-COO-
		-N=N-	oder eine C-C-Einfach- bindung,

G Halogen, vorzugsweise Chlor, oder CN, und R³
 10 und R⁴ Alkyl, Alkoxy, Alkanoyloxy oder Alkoxy-car-
 bonyloxy mit bis zu 18, vorzugsweise bis zu 8 Koh-
 lenstoffatomen, oder einer dieser Reste auch CN, NC,
 NO₂, CF₃, F, Cl oder Br bedeuten. Bei den meisten
 dieser Verbindungen sind R³ und R⁴ voneinander ver-
 15 schieden, wobei einer dieser Reste meist eine Alkyl-
 oder Alkoxygruppe ist. Aber auch andere Varianten
 der vorgesehenen Substituenten sind gebräuchlich.
 Viele solcher Substanzen oder auch Gemische davon
 sind im Handel erhältlich.

20 Die erfindungsgemäßen Dielektrika enthalten in der
 Regel 0,1 bis 15, vorzugsweise 0,5 bis 10, insbeson-
 dere 1 bis 5 Gewichtsprozent einer oder mehrerer Ver-
 bindungen der Formel I. Die Herstellung der erfindungs-
 gemäßen Dielektrika erfolgt in an sich üblicher Weise.
 25 In der Regel wird die in geringerer Menge verwendete
 Komponente in der den Hauptbestandteil ausmachenden
 Komponente gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur.
 Wenn dabei eine Temperatur oberhalb des Klärpunkts des
 Hauptbestandteils gewählt wird, kann die Vollständigkeit
 30 des Lösevorgangs besonders leicht beobachtet werden.

Durch geeignete Zusätze können die flüssigkristallinen Dielektrika nach der Erfindung so modifiziert werden, daß sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Guest-Host-Anzeigeelementen verwendet werden können.

- 5 Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt und sind in der Literatur ausführlich beschrieben. Beispielsweise können Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität, der Leitfähigkeit und/oder der Orientierung der nematischen Phasen zu-
- 10 gesetzt werden. Derartige Substanzen sind zum Beispiel in den DE-OS 22 09 127, 22 40 864, 23 21 632, 23 38 281, 24 50 088, 26 37 430, 28 53 728 und 29 02 177 beschrieben.

Ausführungsbeispiele:

- 15 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. In den Beispielen bedeutet F. den Schmelzpunkt und K. den Klärpunkt einer flüssigkristallinen Substanz in Grad Celsius. Prozentangaben bedeuten Gewichtsprozent.

20 Beispiel 1

- Eine Suspension von 1 g 2,6-Diphenyl-4,8-diamino-1,5-naphthochinon in 200 ml 20 %iger H_2SO_4 wird 5 Std. auf 100° erhitzt. Man kühlt ab, extrahiert mit CH_2Cl_2 , dampft ein und erhält 2,6-Diphenyl-5,8-dihydroxy-1,4-
- 25 naphthochinon, rote Nadeln, F. 170 - 173°.

Beispiele 2 bis 51

Analog Beispiel 1 erhält man durch Hydrolyse der entsprechenden 4,8-Diamino-1,5-naphthochinone:

2. 2-Phenyl-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
- 5 3. 2-p-Tolyl-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
4. 2-p-Ethylphenyl-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
5. 2-p-n-Propylphenyl-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
6. 2-p-n-Butylphenyl-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
7. 2-p-n-Pentylphenyl-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
- 10 8. 2-p-n-Hexylphenyl-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
9. 2-p-n-Heptylphenyl-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
10. 2-p-n-Octylphenyl-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
11. 2-p-Methoxyphenyl-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
12. 2-p-Ethoxyphenyl-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
- 15 13. 2-p-n-Propyloxyphenyl-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon
14. 2-p-n-Butyloxy-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
15. 2-p-n-Pentyloxy-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
16. 2-p-n-Hexyloxy-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
17. 2-p-n-Heptyloxy-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
- 20 18. 2-p-n-Octyloxy-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
19. 2,6-Bis-p-tolyl-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
20. 2,6-Bis-p-ethylphenyl-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon
21. 2,6-Bis-p-n-propylphenyl-5,8-dihydroxy-1,4-naphtho-
chinon.
- 25 22. 2,6-Bis-p-n-butylphenyl-5,8-dihydroxy-1,4-naphtho-
chinon.
23. 2,6-Bis-p-n-pentylphenyl-5,8-dihydroxy-1,4-naphtho-
chinon.
24. 2,6-Bis-p-n-hexylphenyl-5,8-dihydroxy-1,4-naphtho-
chinon.
- 30 25. 2,6-Bis-p-n-heptylphenyl-5,8-dihydroxy-1,4-naphtho-
chinon.

26. 2,6-Bis-p-n-octylphenyl-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
27. 2,6-Bis-p-methoxyphenyl-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
- 5 28. 2,6-Bis-p-ethoxyphenyl-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
29. 2,6-Bis-p-n-propyloxyphenyl-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
30. 2,6-Bis-p-n-butyloxyphenyl-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
- 10 31. 2,6-Bis-p-n-pentyloxyphenyl-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
32. 2,6-Bis-p-n-hexyloxyphenyl-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
- 15 33. 2,6-Bis-p-n-heptyloxyphenyl-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
34. 2,6-Bis-p-n-octyloxyphenyl-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
35. 2,6-Dipropyl-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
- 20 36. 2,6-Dioctyl-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
37. 2,6-Dipropyloxy-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
38. 2,6-Dioctyloxy-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
39. 2-Methyl-6-p-propyloxyphenyl-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
- 25 40. 2-Ethyl-6-p-butyloxyphenyl-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
41. 2-Methoxy-6-p-pentyloxyphenyl-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
42. 2-Ethoxy-6-p-hexyloxyphenyl-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
- 30 43. 2-(4'-Pentyloxy-4-biphenyl)-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
44. 2-(trans-4-Pentyl-cyclohexyl)-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.

45. 2-(trans-4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-cyclohexyl)-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
46. 2-(p-trans-4-Pentylcyclohexyl-phenyl)-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
- 5 47. 2-(trans-4-p-Pentyloxyphenyl-cyclohexyl)-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
48. 2-p-Hexyloxybenzyl-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
49. 2-p-Hexyloxyphenoxy-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
- 10 50. 2-(2-p-Hexyloxyphenylethyl)-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
51. 2-p-Hexyloxybenzyloxy-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.

15 Beispiel 52

Eine Lösung von 5 g 5,8-Dihydroxy-1,4-naphthochinon und 1,1 g Thiophenol in 500ml Ethanol wird 10 Minuten gekocht und abgekühlt. Man filtriert, konzentriert das Filtrat auf etwa 200 ml und filtriert das ausgefallene

20 2-Phenylthio-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon ab.
F. 133 - 134°.

Beispiele 53 bis 68

Analog Beispiel 52 erhält man mit den entsprechenden Phenylmercaptanen:

- 25 53. 2-p-Ethylphenylthio-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
54. 2-p-Propylphenylthio-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon
55. 2-p-Butylphenylthio-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
56. 2-p-Pentylphenylthio-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon
57. 2-p-Hexylphenylthio-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
- 30 58. 2-p-Heptylphenylthio-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon

59. 2-p-Octylphenylthio-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
 60. 2-p-Methoxyphenylthio-5,8-dihydroxy-1,4-naphtho-
 chinon.
 61. 2-p-Ethoxyphenylthio-5,8-dihydroxy-1,4-naphtho-
 5 chinon.
 62. 2-p-Propyloxyphenylthio-5,8-dihydroxy-1,4-naphtho-
 chinon.
 63. 2-p-Butyloxyphenylthio-5,8-dihydroxy-1,4-naphtho-
 chinon.
 10 64. 2-p-Pentyloxyphenylthio-5,8-dihydroxy-1,4-naphtho-
 chinon.
 65. 2-p-Hexyloxyphenylthio-5,8-dihydroxy-1,4-naphtho-
 chinon.
 15 66. 2-p-Heptyloxyphenylthio-5,8-dihydroxy-1,4-naphtho-
 chinon.
 67. 2-p-Octyloxyphenylthio-5,8-dihydroxy-1,4-naphtho-
 chinon.
 68. 2-p-Hexyloxybenzylthio-5,8-dihydroxy-1,4-naphtho-
 chinon.

20 Beispiel 69

Eine Lösung von 1,9 g 5,8-Dihydroxy-1,4-naphthochinon
 in 130 ml Ethanol wird bei 20° mit einer Lösung von 7 g
 Thiophenol in 30 ml Ethanol versetzt. Man kocht das Ge-
 misch 15 Minuten und kühlt ab. Das 2,6-Bis-phenylthio-
 25 5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon wird abfiltriert.
 F. 206 - 207°.

Beispiele 70 bis 85

Analog Beispiel 69 erhält man mit Überschüssen der ent-
 sprechenden Phenylmercaptane:

70. 2,6-Bis-(p-ethylphenylthio)-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
71. 2,6-Bis-(p-propylphenylthio)-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
- 5 72. 2,6-Bis-(p-butylphenylthio)-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
73. 2,6-Bis-(p-pentylphenylthio)-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
74. 2,6-Bis-(p-hexylphenylthio)-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
- 10 75. 2,6-Bis-(p-heptylphenylthio)-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon, F. 161 - 162°.
76. 2,6-Bis-(p-octylphenylthio)-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
- 15 77. 2,6-Bis-(p-methoxyphenylthio)-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
78. 2,6-Bis-(p-ethoxyphenylthio)-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
79. 2,6-Bis-(p-propyloxyphenylthio)-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
- 20 80. 2,6-Bis-(p-butyloxyphenylthio)-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
81. 2,6-Bis-(p-pentyloxyphenylthio)-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
- 25 82. 2,6-Bis-(p-hexyloxyphenylthio)-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
83. 2,6-Bis-(p-heptyloxyphenylthio)-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
84. 2,6-Bis-(p-octyloxyphenylthio)-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
- 30 85. 2,6-Bis-(p-hexyloxybenzylthio)-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.

Beispiel 86

Man trägt 1,9 g 5,8-Dihydroxy-1,4-naphthochinon in
30 ml p-Toluidin ein und rührt 10 Std. bei 20°. Nach
Zutropfen von 80 ml Ethanol fällt 2-p-Toluidino-5,8-
5 dihydroxy-1,4-naphthochinon aus.

Beispiele 87 bis 102

Analog Beispiel 86 erhält man mit den entsprechenden
Anilinderivaten:

- 87. 2-p-Ethylanilino-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
- 10 88. 2-p-Propylanilino-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
- 89. 2-p-Butylanilino-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
- 90. 2-p-Pentylanilino-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
- 91. 2-p-Hexylanilino-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
- 92. 2-p-Heptylanilino-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
- 15 93. 2-p-Octylanilino-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
- 94. 2-p-Methoxyanilino-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
- 95. 2-p-Ethoxyanilino-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
- 96. 2-p-Propyloxyanilino-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
- 97. 2-p-Butyloxyanilino-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
- 20 98. 2-p-Pentyloxyanilino-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
- 99. 2-p-Hexyloxyanilino-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
- 100. 2-p-Heptyloxyanilino-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
- 101. 2-p-Octyloxyanilino-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.
- 102. 2-p-Hexyloxybenzylamino-5,8-dihydroxy-1,4-naphtho-
25 chinon.

Beispiel 103

Ein Gemisch aus 1,9 g 5,8-Dihydroxy-1,4-naphthochinon und
40 ml Anilin wird 8 Std. auf 100° erhitzt. Nach dem Ab-
kühlen und Verdünnen mit Ethanol erhält man 2,6-Bis-
anilino-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.

Beispiele 104 bis 120

Analog Beispiel 103 erhält man mit den entsprechenden Anilinderivaten:

- 5 104. 2,6-Bis-p-toluidino-5,8-dihydroxy-1,4-naphtho-
chinon.
105. 2,6-Bis-p-ethylanilino-5,8-dihydroxy-1,4-naphtho-
chinon.
106. 2,6-Bis-p-propylanilino-5,8-dihydroxy-1,4-naphtho-
chinon.
- 10 107. 2,6-Bis-p-butylanilino-5,8-dihydroxy-1,4-naphtho-
chinon.
108. 2,6-Bis-p-pentylanilino-5,8-dihydroxy-1,4-naphtho-
chinon.
- 15 109. 2,6-Bis-p-hexylanilino-5,8-dihydroxy-1,4-naphtho-
chinon.
110. 2,6-Bis-p-heptylanilino-5,8-dihydroxy-1,4-naphtho-
chinon.
111. 2,6-Bis-p-octylanilino-5,8-dihydroxy-1,4-naphtho-
chinon.
- 20 112. 2,6-Bis-p-methoxyanilino-5,8-dihydroxy-1,4-naphtho-
chinon.
113. 2,6-Bis-p-ethoxyanilino-5,8-dihydroxy-1,4-naphtho-
chinon.
114. 2,6-Bis-p-propyloxyanilino-5,8-dihydroxy-1,4-
25 naphthochinon.
115. 2,6-Bis-p-butyloxyanilino-5,8-dihydroxy-1,4-naphtho-
chinon.
116. 2,6-Bis-p-pentyloxyanilino-5,8-dihydroxy-1,4-naphtho-
chinon.
- 30 117. 2,6-Bis-p-hexyloxyanilino-5,8-dihydroxy-1,4-naphtho-
chinon.
118. 2,6-Bis-p-heptyloxyanilino-5,8-dihydroxy-1,4-naphtho-
chinon.

119. 2,6-Bis-p-octyloxyanilino-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.

120. 2,6-Bis-p-hexyloxybenzylamino-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon.

5 Die folgenden Beispiele sind solche für erfindungsgemäße Dielektrika:

Beispiel A

Ein flüssigkristallines Dielektrikum aus

18 % 4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-benzonitril,
 10 14 % 4-(trans-4-Butylcyclohexyl)-benzonitril,
 25 % 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-benzonitril,
 15 % 4-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-benzonitril und
 7 % 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-cyanbiphenyl
 7 % 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-
 15 propylcyclohexyl)-biphenyl,
 6 % 4-Pentyl-4'-cyan-p-terphenyl,
 8 % trans-4-Butylcyclohexancarbonsäure-(p-trans-4-propyl-cyclohexylphenylester),
 wird mit 1 % 2-Phenylthio-5,8-dihydroxy-1,4-naphtho-
 20 chinon versetzt. Das erhaltene Dielektrikum zeigt eine rote Farbe mit einem Absorptionsmaximum bei 523 nm.

Beispiel B

In einem flüssigkristallinen Dielektrikum aus

22 % 4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-benzonitril,
 25 19 % 4-(trans-4-Butylcyclohexyl)-benzonitril,
 30 % 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-benzonitril,
 15 % 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-cyanbiphenyl und
 14 % 4-Pentyl-4'-cyan-p-terphenyl

247475 7 - 24 - 22 -

löst man 0,8 % 2,6-Bis-(p-propylphenylthio)-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon; $\lambda_{\max}$ 538 nm

Beispiel C

In dem in Beispiel B genannten Basis-Dielektrikum
5 löst man 2 % 2-p-Propylphenylthio-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon; $\lambda_{\max}$ 522 nm.

Beispiel D

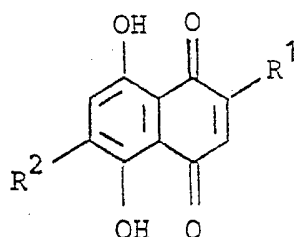
In dem in Beispiel A genannten Basis-Dielektrikum
10 löst man 1,8 % 2,6-Bis-(p-Heptylphenylthio)-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon; $\lambda_{\max}$ 539 nm.

Beispiel E

In dem in Beispiel A genannten Basis-Dielektrikum
löst man 2,5 % 2-p-Heptylphenylthio-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon; $\lambda_{\max}$ 522 nm.

Patentanspruch

Flüssigkristallines Dielektrikum mit einem Gehalt an einem oder mehreren pleochroitischen Farbstoffen für elektrooptische Anzeigeelemente, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens einen Farbstoff der Formel I enthält,



I

worin R¹ und R² gleich oder verschieden sind und Alkyl oder Alkoxy mit 3 bis 8 C-Atomen oder eine Gruppe Z-Y-, der eine dieser Reste auch Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy,

Z R-Ph-, R-Ph-Ph-, R-Cy-, R-Cy-Cy-, R-Cy-Ph- oder R-Ph-Cy-,

Ph jeweils einen 1,4-Phenylenelement,

Cy jeweils einen 1,4-Cyclohexylenelement,

Y -CH₂-, -O-, -S-, -NH-, -CH₂CH₂-, -CH₂O-, -CH₂S-, -CH₂NH- oder eine direkte Bindung und

R Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 - 8 C-Atomen bedeuten.