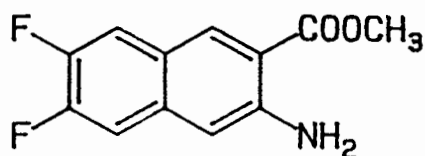


3-Amino-6,7-difluor-naphthalin-2-carbonsäuremethylester (10a)



10a

1 g (4.27 mmol) **28** wurden (in einem mit Gummiseptum verschlossenen 50 ml-Kolben) unter Argon in 30 ml abs. Dioxan bei 65°C fein dispergiert und in Abständen von zwei Stunden drei Mal je 0.2 ml TMSA mit einer Glasspritze zugegeben. Nach 20 Stunden wurde zur Vervollständigung der Reaktion erneut eine Portion von 0.15 ml TMSA (insgesamt 5.65 mmol) zugetropft und weitere fünf Stunden bei 65°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die klare Lösung mit 20 ml abs. Methanol versetzt und drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden rasch 1.6 ml (8.64 mmol) 5.4M Natriummethylatlösung in Methanol eingespritzt, zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, mit Eisessig pH≈6 eingestellt und die Lösung zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde zweimal mit je 125 ml Ether extrahiert, der Extrakt filtriert und eingedampft. Die Sublimation des Rohproduktes im Kugelrohr bei 115°C/0.06 mm ergab 0.82 g (81% d.Th.) gelbliche Kristalle vom Schmp. 129-132°C.

DC: CHCl₃/MeOH/NH₃ 55:44:1
Petrolether/CH₂Cl₂ 8:2

C₁₂H₉F₂NO₂ (237.21)

	C	H	N
ber.	60.76	3.82	5.91
gef.	61.02	3.98	5.94

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 90 MHz)

δ 3.86 (s, 3H, OCH_3)

5.52 (b, 2H, NH_2)

6.75 (s, 1H, 4-H)

7.09 (dd, $J_{5,6}=11.5$ Hz, $J_{5,7}=7.9$ Hz, 1H, 5-H oder 8-H)

7.28 (dd, $J_{8,7}=11.5$ Hz, $J_{8,6}=7.9$ Hz, 1H, 8-H oder 5-H)

8.22 (s, 1H, 1-H)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, TMS, 90 MHz)

δ 3.84 (s, 3H, OCH_3)

6.47 (b, 2H, NH_2)

6.96 (s, 1H, 4-H)

7.44 (dd, $J_{5,6}=12.1$ Hz, $J_{5,7}=8.1$ Hz, 1H, 5-H oder 8-H)

7.72 (dd, $J_{8,7}=12.1$ Hz, $J_{8,6}=8.1$ Hz, 1H, 8-H oder 5-H)

8.31 (s, 1H, 1-H)