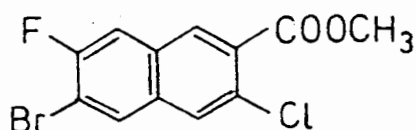
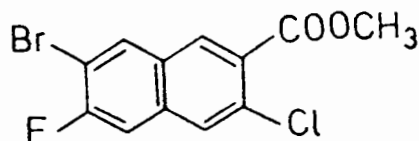


6-Brom-3-chlor-7-fluor-naphthalin-2-carbonsäuremethylester (11d) und 7-Brom-3-chlor-6-fluor-naphthalin-2-carbonsäuremethylester (11e)



11d



11e

4,84 g (16 mMol) fein pulverisierter Aminoester 10 wurden mit 30 ml konz. HCl unter Rühren bei -5° suspendiert. Danach wurde unter mechanischer Rührung eine Lösung von 1,3 g (18,8 mMol) NaNO_2 in 10 ml Wasser bei -5° zugetropft und bei -5° noch weitere 100 Minuten gerührt. In einem 1-L Becherglas wurde eine frisch bereitete Lösung aus 7,8 g (78,8 mMol) CuCl (hergestellt nach Lit.⁹⁵) in 27 ml konz. HCl vorgelegt und unter mechanischem Rühren die Diazoniumsalzlösung zugegeben. Es entstand unter Schäumen ein weißer Niederschlag. Das Gemisch wurde noch eine halbe Stunde bei Raumtemperatur und anschließend eine Stunde bei 40° gerührt. Nach Abkühlung fiel das Endprodukt vollständig aus. Es wurde abgenutscht, zweimal mit 2n-HCl und Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute 4,9 g (96%) DC-reines Produkt 14 (DC: PE/ CH_2Cl_2 7:3), Schmp. $122-128^{\circ}$.

Ein Teil der Substanz wurde für die Mikroanalyse über Kieselgel (Laufmittel PE/ CH_2Cl_2 6:4) abfiltriert.

$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{BrClFO}_2$ (317,55)

	C	H
ber.:	45,39	2,22
gef.:	45,63	2,48

¹H-NMR (CDCl₃):

δ(ppm) = 3,95 (6H, s, 2 x -COOCH₃); 7,39 und 7,49 (je 1H, d, J_(H-F) = 9,2 Hz, H-8 von 11a und H-5 von 11b); 7,78 (2H, s, 2 x H-4); 7,94 und 8,05 (je 1H, d, J_(H-F) = 7,2 Hz, H-5 von 11a und H-8 von 11b); 8,21 (2H, s, 2 x H-1)

¹H-NMR (DMSO):

δ(ppm) = 3,91 (6H, s, 2 x -COOCH₃); 7,86 und 8,00 (je 1H, d, J_(H-F) = 11,4 Hz, H-8 von 11a und H-5 von 11b); 8,08 (2H, s, 2 x H-4); 8,36 und 8,49 (je 1H, d, J_(H-F) = 7,2 Hz, H-5 von 11a und H-8 von 11b); 8,39 (2H, s, 2 x H-1)

Die gleiche Umsetzung wurde mit 2,16 g (7,2 mmol) gereinigtem Aminoester 10a (80% Isomerenreinheit, durch Säulenchromatographie getrennt) durchgeführt. Hierbei wurden 2,22 g (97%) DC-reine Verbindung 11a mit Schmp. 147-149° erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ(ppm) = 3,96 (3H, s, -COOCH₃); 7,49 (1H, d, J_(H-F) = 8,6 Hz, H-8); 7,77 (1H, s, H-4); 7,96 (1H, d, J_(H-F) = 6 Hz, H-5); 8,19 (1H, s, H-1)