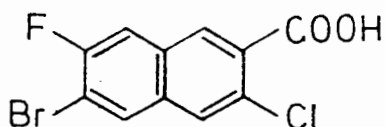
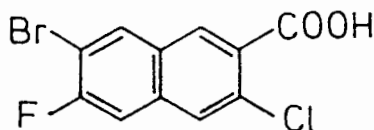


(11f) und (11g)

6-Brom-3-chlor-7-fluor-naphthalin-2-carbonsäure
7-Brom-3-chlor-6-fluor-naphthalin-2-carbonsäure



11f



11g

A) durch Verseifung von 11:

4,9 g (15,4 mMol) Ester 11 wurden in 70 ml EtOH heiß suspendiert, 15 ml (30 mMol) 2n-NaOH zugegeben und zwei Stunden zum Sieden erhitzt, wobei vollständige Lösung eintrat (DC: $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{NH}_4\text{OH}$ 55:44:1). Nach Abkühlen wurde die Lösung mit verd. HCl angesäuert, wobei die Säure ausfiel, welche abgesaugt und zweimal mit Wasser gewaschen wurde. Durch Konzentrierung der Mutterlauge konnte noch weiteres Produkt gewonnen werden. Insgesamt wurden 4,6 g (98%) erhalten, Schmp. 220-224°. Ein Teil der Säure wurde für die Mikroanalyse im Ölpumpenvakuum sublimiert (100-110°/0,001 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_5\text{BrClFO}_2$ (303,52)

	C	H
ber.:	43,53	1,66
gef.:	43,59	1,74

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO):

$\delta(\text{ppm}) = 7,93$ und $8,08$ (je 1H, d, $J_{(\text{H-F})} = 10,2$ Hz, H-8 von 12a und H-5 von 12b); $8,14$ (2H, s, 2 x H-4); $8,41$ und $8,56$ (je 1H, d, $J_{(\text{H-F})} = 6,7$ Hz, H-5 von 12a und H-8 von 12b); $8,47$ (2H, s, 2 x H-1)

¹H-NMR (CDCl₃/DMSO):

δ (ppm) = 6,48 (2H, b, 2 x -COOH); 7,78 und 7,90 (je 1H, d, $J_{(H-F)} = 9,2$ Hz, H-8 von 12a und H-5 von 12b); 8,03 (2H, s, 2 x H-4); 8,28 und 8,40 (je 1H, d, $J_{(H-F)} = 6$ Hz, H-5 von 12a und H-8 von 15b); 8,33 (2H, s, 2 x H-1)

Hydrolyse von 2,24 g (7,05 mMol) gereinigtem Ester 11a in 32 ml EtOH und 7 ml 2n-NaOH ergaben 1,95 g (91%) Carbonsäure 12a.

B) durch Sandmeyer-Reaktion aus Aminosäure

0,86 g (3,03 mMol) Rohprodukt der Aminosäure wurden in 30 ml konz. HCl unter Rühren eine Stunde bei 60° fein suspendiert, danach auf 0° abgekühlt und eine Lösung von 0,22 g (3,2 mMol) NaNO₂ in 8 ml Wasser zugetropft, wobei vollständige Lösung eintrat. Es wurde noch 45 Minuten bei 0° gerührt, danach die erhaltene Diazoniumsalzlösung in eine Lösung von 1,42 g (14,3 mMol) CuCl (frisch hergestellt nach Lit.⁹⁵) in 5 ml konz. HCl gegossen und eine Stunde bei 60° gerührt (Stickstoffentwicklung).

Nach Abkühlung wurde der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, mit 10%iger HCl und Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0,30 g (33%) der Säure 12.