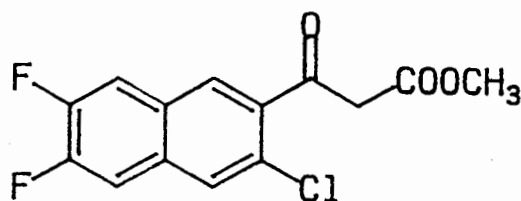


3-Chlor-6,7-difluor- β -oxo-naphthalin-2-propansäuremethylester (12a)



12a

Eine Lösung von 1.7 g (14.4 mmol) Malonsäuremonomethylester in 190 ml absol. THF wurde unter Stickstoff auf -65°C gekühlt und 5 mg 1,10-Phenantrolin als Indikator zugegeben.

Anschließend wurde eine 1.6 molare Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan (ALDRICH) langsam zugetropft, sodaß die Temperatur nicht über -10°C anstieg. Nachdem der Indikator-

Umschlagspunkt (von farblos auf rosa) erreicht war (nach Zugabe von ca. 18 ml n-BuLi), und die charakteristische Färbung über eine Minute anhielt, wurde das Gemisch wieder auf -65°C abgekühlt. Binnen fünf Minuten wurde eine Lösung von 1.9 g (7.28 mmol) Säurechlorid in 30 ml THF zugetropft, zunächst eine Stunde Minuten bei -65°C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Das

Reaktionsgemisch wurde zwischen 75 ml Ether und 25 ml 2N Salzsäure verteilt, die organische Phase zweimal mit je 15 ml gesättigter NaHCO_3 -Lösung und 15 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und Ether abdestilliert: 1.77 g (81.4% d.Th.) farblose Kristalle vom Schmp. $78-80^{\circ}\text{C}$ (Diisopropylether).

DC: CHCl_3

$C_{14}H_9ClF_2O_3$ (298.67)

	C	H
ber.	56.30	3.04
gef.	56.15	2.94

1H -NMR (CDCl₃, TMS, 90 MHz)

δ 3.78 (s, 2.7H, OCH₃)

5.54 (s, 0.9H, olefin. CH von Enolanteil)

7.34 (dd, J_{5,6}=10.4 Hz, J_{5,7}=8.1 Hz, 1H, 5-H oder 8-H)

7.43 (dd, J_{8,7}=10.4 Hz, J_{8,6}=8.1 Hz, 1H, 8-H oder 5-H)

7.68 (s, 1H, 4-H)

7.86 (s, 1H, 1-H)

12.24 (s, 1H, OH)

Ketoanteil:

3.68 (s, 0.3H, OCH₃)

4.03 (s, 0.2H, CH₂)