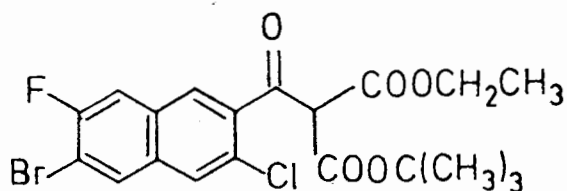
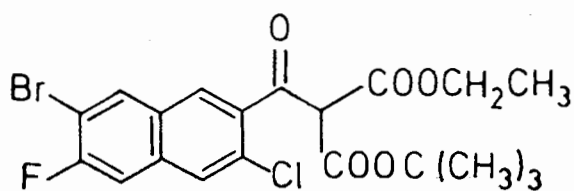


B2)

(6-Brom-3-chlor-7-fluor-naphthoyl(2)-)malonsäureethyl-tert.-butylester (12d) und (7-Brom-3-chlor-6-fluor-naphthoyl(2)-)malonsäureethyl-tert.-butylester (12e)



12d



12e

0,543 g (0,022 gAt) Magnesiumspäne wurden mit einem Gemisch aus 20 ml abs. Ethanol, 20 ml abs. Ether und 2 ml CCl_4 übergossen und bis zur Auflösung des Magnesiums am Wasserbad erwärmt (ca. 3 Stunden). Das gebildete Mg-Alkoholat fiel dabei als gelartiger, weißer Niederschlag aus. Danach wurde das Reaktionsgemisch am Rotavapor zur Trockene eingedampft. Das so erhaltene Mg-Alkoholat wurde in 20 ml abs. Dioxan suspendiert, eine Lösung von 3,96 g (21 mmol) Malonsäureethyl-tert.-butylester (hergest. nach Lit.¹⁰²) in 15 ml abs. Dioxan zugetropft und 45 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde eine Lösung von 5,85 g (18,2 mmol) Säurechlorid 13 in 50 ml abs. Dioxan zugetropft und 30 Minuten bei Raumtemperatur, anschließend drei Stunden bei 60° und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt (DC: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}$ 1:1). Das Reaktionsgemisch wurde auf 50 ml 2n- H_2SO_4 und 20 g Eis gegossen und 5 Minuten gerührt. Danach wurde mit 200 ml Ether extrahiert, der Extrakt mit Wasser, 5 ml ges. NaHCO_3 -Lösung und nochmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Rohausbeute 8,50 g DC-reines Produkt 15.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta(\text{ppm}) = 0,85$ (1,5H, t, $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ von Ketoform); $1,07$ (4,5H, s, $-\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ von Keto); $1,22$ – $1,60$ (6H, m, $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ und $-\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ von Enol); $3,66$ (0,5H, s, $-\text{COCH}-$); $3,86$ (1H, q, $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ von Keto); $4,35$ (1H, q, $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ von Enol); $7,39$ und $7,42$ (je 1H, d, $J_{(\text{H-F})} = 8,6$ Hz, H-8 von 15a und H-5 von 15b); $7,71$ und $7,77$ (je 1H, s, H-1 und H-4); $7,99$ (2H, d, $J_{(\text{H-F})} = 5,8$ Hz, H-5 von 15a und H-8 von 15b)

Durch langsame Destillation des Acylmalonesters 15 im Feinvakuum (Luftbadtemperatur $120^\circ/0,15$ mm; Gasentwicklung ab ca. 100°) wurden 3,15 g (46% bezogen auf das Säurechlorid 13) Ketoester 17 erhalten.

Zur Herstellung des Ketoesters ~~17a~~ wurde das analog B2) aus 0,165 g (0,0068 gAt) Magnesium gewonnene Mg-ethanolat mit 1,2 g (6,38 mmol) Malonsäureethyl-tert.-butylester in 10 ml abs. Dioxan gelöst, 45 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, danach eine Lösung von 1,78 g (5,5 mmol) Säurechlorid 13a in 25 ml abs. Dioxan zugetropft, eine Stunde bei 60° und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung wie unter B2) beschrieben ergab 2,1 g öliges Rohprodukt 15a.

Dieses Rohprodukt wurde bei einem Druck von 0,2 mm Hg 30 Minuten auf 120° erhitzt (Gasentwicklung) und danach bei $130^\circ/0,02$ mm destilliert. Ausbeute 1,42 g (69%) 17a als hellgelbes Öl.