

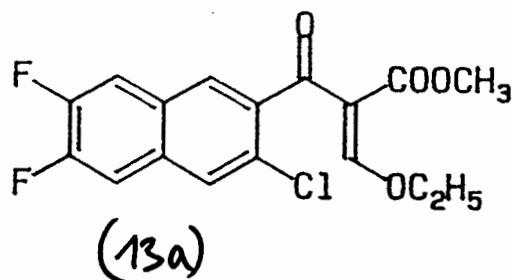
C₁₄H₉ClF₂O₃ (298.67)

	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)

3-Chlor-α-ethoxymethylen-6,7-difluor-β-oxo-naphthalin-2-propansäuremethylester (13a)



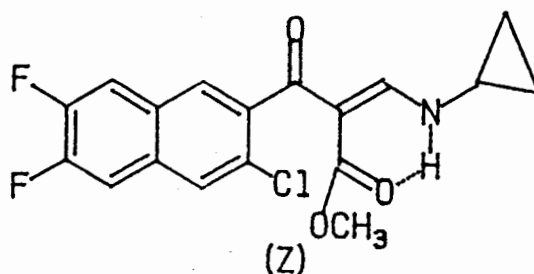
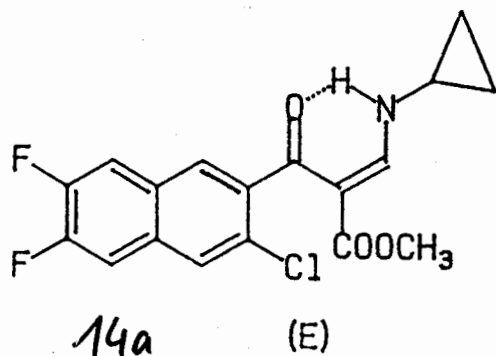
2.1 g (7.03 mmol) Ketoester 1.7 g (11.47 mmol) Ortho-ameisensäuretriethylester und 1.9 g (18.61 mmol) Acetanhydrid wurden 3.5 Stunden unter Argon bei 125°C Ölbadtemperatur gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Verbindungen im Wasserstrahl- und Feinvakuum abdestilliert. Der Rückstand, 2.19 g (87.8% d.Th.) rotbraunes Öl, wurde ohne Reinigung weiter verarbeitet.

DC: CHCl_3

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

- δ 1.20 und 1.41 (t, $J=7.2$ Hz, 3H, CH_3CH_2)
3.60 und 3.63 (s, 3H, OCH_3)
4.09 und 4.22 (q, $J=7.2$ Hz, 2H, CH_3CH_2)
7.38 (dd, $J_{5,6}=10.4$ Hz, $J_{5,7}=8.1$ Hz, 1H, 5-H oder 8-H)
7.49 (dd, $J_{8,7}=10.4$ Hz, $J_{8,6}=8.1$ Hz, 1H, 8-H oder 5-H)
7.52 (s, 1H, 4-H)
7.63 (s, 0.3H, olefin. CH von Z-Isomer)
7.65 (s, 0.7H, olefin. CH von E-Isomer)
7.73 (s, 1H, 1-H)

3-Chlor- α -cyclopropylaminomethylen-6,7-difluor- β -oxo-
naphthalin-2-propansäuremethylester (14a)



2.0 g (5.64 mmol) **35** wurde unter Erwärmen in 30 ml abs. Ethanol gelöst, wieder auf 0°C abgekühlt und 0.6 g (10.51 mmol) Cyclopropylamin zugegeben. Bereits nach fünf Minuten fiel ein farbloser Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, der Niederschlag abgesaugt, mit kaltem Ethanol gewaschen und getrocknet. Durch Einengen der Mutterlauge konnte eine weitere Fraktion erhalten werden. Gesamtausbeute: 1.68 g (81.5% d.Th.) farblose Kristalle vom Schmp. $168-171^\circ\text{C}$ (Ethanol).