水素化ホウ素ナトリウム還元による 5-アセトキシ- または 5-ベンゾイルオキシ-4-クロマノン類から 5-クロマノール類の合成

(1980 年 11 月 13 日 受 理)

松 井 隆 尚*・今 田 清 久・中 山 充**

5-アセトキシ- または 5-ベンゾイルオキシ-2,2-ジメチル-4-クロマノン誘導体 ([1], [2], [4], [5], [7], [8], [12], [13], [15]) の水素化ホウ素ナトリウムによる還元は温和な条件下, そのカルボニル基をメチレン基に変換した化合物, 2,2-ジメチル-5-クロマノール誘導体 ([3], [6], [9], [14], [16]) を生成した。また [16] のメトキシ体 [17] をアセチル化して天然物 franklinone の誘導体である tetrahydrofranklinone を合成した。

1 緒 言

4-クロマノン類は一般に接触還元や Clemmensen 還元によってクロマンに変換される。また二三のクロマノンはジボランやアルカリの存在下, 水素化ホウ素ナトリウムを使用してクロマンに還元されている¹⁾。既報で著者らはジヒドロピラノン環と縮合した 5-アセトキシ- または 7-アセトキシクマリン誘導体 ([4], [7]) がエタノール中水素化ホウ素ナトリウムによって相当するジヒドロピラン誘導体([6], [9])に変換することを報告した²⁾。

さらに本報では既報の合成反応における出発物質 ([4], [7]) のアセトキシル基の効果に注目して, アセトキシル基を有する化合物と他の置換基を有する化合物との還元反応を比較するため, および 4-クロマノン誘導体から 5-クロマノール誘導体の合成法を検討するために 4-クロマノンのカルボニル基の *peri* 位にアセトキシル基を含む化合物 ([1], [12], [15]) やベンゾイルオキシ基を含む化合物 ([2], [5], [8], [13]), またヒドロキシル基やメトキシ基を含む化合物に対して種々の条件下で水素化ホウ素ナトリウム還元を行なったので, それらの結果について述べる。

また還元生成物の一つである [16] から天然物 franklinone の誘導体である tetrahydrofranklinone [18] を合成したので報告する。

2 結果と考察

5-アセトキシ-7-メトキシ-2,2-ジメチル-4-クロマノン [1] はエタノール中, 水素化ホウ素ナトリウムによって 7-メトキシ-2,2-ジメチル-5-クロマノール [3] に還元された。この還元反応に必要な水素化ホウ素ナトリウムの量は表 1 からクロマノンに対して 2~3 倍モルが最適であることがわかった。

つぎに [1] の 5-ベンゾイルオキシ体 [2] の同様な水素化ホウ素ナトリウム還元は [1] の場合と同一の生成物 [3] を与えた。この還元反応で反応時間を長くしたとき, および含水エタノールを溶媒として使用したときに [3] の収率向上がみられた (表 2)。しかし溶媒として無水エタノールや無水メタノールを使用したときの [3] の収率は 10~30% に低下し, ほとんど出発物質が回収された。またエーテル中還元剤として水素化リチウムアルミニウムを用いて反応したときには [3] は得られず, カルボニル基をヒドロキシル基に変えた 4,5-クロマンジオール誘導体のみが得られた。

これらの結果は後で述べるように本法の還元反応の過程にアセチル基やベンゾイル基の脱離が起こり, 含水エタノールがこの脱離や還元中間体と考えられる 4-クロマノール誘導体の 4-位のヒドロキシル基の脱離を容易にしているものと思われる。

ジヒドロピラノン環を有する 5- あるいは 7-ベンゾイルオキシクマリン誘導体 ([5], [8]) に対するこの還元反応はジヒドロピラノン環をジヒドロピラン環に変換した化合物 ([6], [9])

Table 1 Reduction of 5-acetoxy-4-chromanone derivative [1] with various molar amounts of sodium borohydride^{a)}

NaBH ₄ /[1] (molar ratio)	1.0	1.3	2.0	3.5
Yield of [3] (%)	0	8	33	23

a) Carried out in a mixture of [1] (270~340 mg), sodium borohydride, and ethanol (45~50 ml) with stirring 4 h at 20~25°C.

宮崎大学工学部工業化学科, 880 宮崎市霧島

** 広島大学理学部化学科, 730 広島市東千田町

- 1) a) H. B. Bhat, K. Venkataraman, *Tetrahedron*, 19, 77(1963).
b) A. K. Ganguly, B. S. Joshi, V. N. Kamat, A. H. Manmade, *ibid.*, 23, 4777(1967).
c) E. Byrne, P. V. R. Shannon, *J. Chem. Soc., C*, 1969, 1540.
d) F. N. Lahey, R. V. Stick, *Aust. J. Chem.*, 26, 2291, 2311(1973).
- 2) T. Matsui, S. Nishimura, M. Nakayama, S. Hayashi, K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 50, 1975(1977).

を与えた。これらの結果は既報の 5-あるいは 7-アセトキシマリン誘導体 ([4], [7]) の水素化ホウ素ナトリウム還元と同様の結果であるが、その収率は今回の方がすぐれている。

4-クロマノンと類似した化合物、8-アセトキシ-1-テトラロン誘導体 [10] に対するこの還元反応は 5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-2, 4-ジメトキシ-1-ナフトール [11] を 64% の収率で与えた。

この結果は Bell³⁾ がエタノール中、8-アセトキシ-5-メチル-1-テトラロンと過剰の水素化ホウ素ナトリウムとの還元反応で 5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-4-メチル-1-ナフトールを得たという報告 (アセトキシ誘導体として単離している；収率 73%) と同様である。

他方、[1], [4], [7], [10] のカルボニル基の peri 位がヒドロキシル基 (R=H) やメトキシル基 (R=Me) の化合物に対する水素化ホウ素ナトリウム還元反応は通常のアアルコールである 4-クロマノール誘導体、5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-1, 8-ナフトレンジオール誘導体あるいはそれらの脱水化合物を与えた。また文献の方法にしたがって^{1d)} [1] の 5-ヒドロキシ体に対するアルカリ存在下での水素化ホウ素ナトリウム還元反応は [3] を生成したが、その収率は本法の [1] または [2] に対するものより低く、

Table 2 Reduction of 4-chromanone derivatives with sodium borohydride in ethanol

Compound (mmol)	NaBH ₄ (mmol)	React. temp. (°C), and time (h)	Product (Yield, %)
[1] (1.29)	2.25	21~25, 4	3 (33)
[2] (0.92)	1.85	16~20, 5	3 (35)
[2] (0.92)	1.85	24~26, 10	3 (51)
[2] (0.92)	1.85	24~26, 5	3 (55) ^{a)}
[4] (0.53)	1.08	24~26, 5	6 (68)
[5] (0.90)	1.82	24~26, 5	6 (73)
[7] (0.54)	1.08	24~26, 5	9 (42)
[8] (1.63)	3.28	24~26, 5	9 (69)
[10] (0.84)	1.08	12~15, 9	11 (64)
[12] (0.63)	1.27	24~26, 5	14 (67)
[13] (0.96)	1.91	24~26, 5	14 (78)
[15] (0.82)	1.66	24~27, 5	16 (51)

a) Carried out in a mixture of water (5 ml) and ethanol (45 ml).

また高い反応温度を要した⁴⁾。

Bell³⁾は前述の 8-アセトキシ-5-メチル-1-テトラロンの水素化ホウ素ナトリウム還元やヒドロキシアセトフェノン類の水素化ホウ素ナトリウム-水酸化ナトリウム還元反応機構に対してその反応過程に、アルコール中間体のアセチル基やヒドロキシル基の水素が脱離して生成するフェノキシドイオンの存在を提出しているが、アセチル基の関与についてはなんら述べていない。しかし、これまでの著者らの実験結果から 4-クロマノン誘導体や 1-テトラロン誘導体のカルボニル基がエタノール中、水素化ホウ素ナトリウム還元によってメチレン基に変換するさい、アセトキシル基やベンゾイルオキシ基が影響していることは明らかである。また、5-ヒドロキシ-4-クロマノン誘導体のエタノール中、水素化ホウ素ナトリウム-水酸化ナトリウム還元によって 5-クロマノール誘導体が生成することから、本法の還元反応の過程にフェノキシドイオンとアシリイオンとの相互の関与が考えられるが、現在までそれらの役割についてははっきりしていない。

つぎに 4-クロマノン誘導体から 5-クロマノール誘導体の新合成法の応用として、本法を tetrahydrofranklinone の合成のための出発物質および合成中間体に適用した。

5-アセトキシ-または 5-ベンゾイルオキシ-3, 4, 7, 8-テトラヒドロ-2, 2, 8, 8-テトラメチル-2H, 6H-ベンゾ[1, 2-b: 5, 4-b']ジピラン-4, 6-ジオン ([12], [13]) の水素化ホウ素ナトリウム還元は 5-ヒドロキシベンゾジピラン-4-オン誘導体 [14] を与えた。この還元反応で [12] (または [13]) の 2 個のカルボニル基を一度にメチレン基に変換する目的で 4 倍モル以上の水素化ホウ素ナトリウムを用いたが予期した 3, 4, 7, 8-テトラヒドロ-2, 2, 8, 8-テトラメチル-2H, 6H-ベンゾ[1, 2-b: 5, 4-b']ジピラン-5-オール [16] は得られなかった⁵⁾。しかし、[14] のアセトキシ体 [15] に対して同様の還元反応を行なうことにより [16] を得ることがで

4) この反応は [1] の 5-ヒドロキシ体 (1.4 mmol), 水酸化ナトリウム (2.7 mmol), 水素化ホウ素ナトリウム (2.7 mmol) の混合物を含水エタノール中、1 時間還流して行なわれた；[3] の収率 19%。

5) [12] の 5-ヒドロキシ体の Clemmensen 還元は [14] のみを生成し、両方のカルボニル基が還元された化合物 [16] を与えないという報告がある；A. Jefferson, I. Moore, F. Scheinman, *J. Chem. Soc., C*, 1967, 151.

きた。最後に, [16] のメチルエーテル [17] の 10-位にアセチル基を導入するために [17] と無水酢酸とをポリリン酸の存在下加熱した。粗生成物をカラムクロマトグラフィーで分離精製して無色固体の tetrahydrofranklinone を得た。

以上の結果, カルボニル基の peri 位にアセトキシ基あるいはベンゾイルオキシ基を有する 4-クロマノンや 1-テトラロンはエタノール中, 水素化ホウ素ナトリウム還元によって容易にそのカルボニル基がメチレン基に変換された化合物を与える。またこれらの還元反応の収率は反応体としてベンゾイルオキシ体を用いた方がアセトキシ体を用いたものよりいくぶん高い結果を示すことがわかった。

3 実 験

融点は未補正である。IR スペクトルは JASCO IRA-1 型スペクトロメーターを使用して測定した。¹H-NMR スペクトルと¹³C-NMR スペクトルはそれぞれ JEOL JNM MH-100 スペクトロメーター (100 MHz), JEOL JNM-FX 60 Fourier 変換スペクトロメーター (60 MHz, 共鳴周波数 15.1 MHz) を使用して測定した。化学シフトはテトラメチルシランを内部基準として δ 値で示した。カラムクロマトグラフィーの充てん剤は Merck 社製シリカゲル (Kieselgel 60) を用いた。

3.1 アセタート [1]

この化合物は 5-ヒドロキシ-7-メトキシ-2,2-ジメチル-4-クロマノン⁶⁾ から無水酢酸-ピリジン法によって合成した。mp 53~55°C (カラムクロマトグラフィーで精製)。

IR (CHCl₃) (cm⁻¹): 1765, 1678, 1620, 1570

¹H-NMR (CDCl₃) (ppm): 1.41 (6H, s, (CH₃)₂C-), 2.24 (3H, s, -OAc), 2.49 (2H, s, -CH₂-), 3.78 (3H, s, -OMe), 6.08 6.20 (それぞれ 1H, s, 芳香環水素)。

3.2 ベンゾアート [2]

この化合物は [1] の合成に使用した出発物質から塩化ベンゾイル-ピリジン法によって合成した。mp 137~138°C, 無色プリズム状結晶 (エタノールから再結晶)。

IR (CHCl₃) (cm⁻¹): 1750, 1690, 1625, 1575

¹H-NMR (CDCl₃) (ppm): 1.44 (6H, s, (CH₃)₂C-), 2.57 (2H, s, -CH₂-), 3.80 (3H, s, -OMe), 6.33 (2H, s, 芳香環水素), 7.41~7.63, 8.05~8.25 (5H, m, 芳香環水素)

3.3 [1] および [2] の水素化ホウ素ナトリウムによる還元

[1] の反応: [1] (340 mg) と水素化ホウ素ナトリウム (100 mg) の混合物をエタノール (50 ml) 中, 21~25°C で 4 時間かきまぜた。反応溶液は氷水で冷却しながら酢酸と水との混合液を加えて過剰の水素化ホウ素ナトリウムを分解し, 弱酸性にした。そして減圧下, エタノールを留去し, 残留物をベンゼンで抽出した。ベンゼン溶液は飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄, 乾燥 (無水硫酸ナトリウム) 後溶媒を留去した。粗成の油状物にエーテル-ベンゼン (3:97) を溶離剤としたカラムクロマトグラフィーを行ない [3] (無色油状物) を得た。このものは [1] の 5-ヒドロキシ体を Clemmensen 還元して得られたものと同一物質であった。

IR (CHCl₃) (cm⁻¹): 3595, 1630, 1595

¹H-NMR (CDCl₃) (ppm): 1.35 (6H, s, (CH₃)₂C-), 1.80,

2.60 (それぞれ 2H, t, $J=7.0$ Hz, -CH₂CH₂-), 3.75 (3H, s, -OMe), 5.08 (1H, s, -OH), 6.20~6.40 (2H, br, 芳香環水素)
[2] の反応: [2] (300 mg) と水素化ホウ素ナトリウム (70 mg) の混合物をエタノール (50 ml) 中, 24~26°C で 10 時間かきまぜた。反応液を 5% 塩酸で酸性後, 上述と同様の処理およびカラムクロマトグラフィーを行ない [3] を得た。

3.4 ベンゾアート [5], [8]

これらの化合物は 6,7-ジヒドロ-5-ヒドロキシ-8,8-ジメチル-4-フェニル-2H,8H-ベンゾ[1,2-b:5,4-b']ジピラン-2,6-ジオン²⁾ と 3,4-ジヒドロ-5-ヒドロキシ-2,2-ジメチル-10-フェニル-2H,8H-ベンゾ[1,2-b:3,4-b']ジピラン-4,8-ジオン²⁾ のそれぞれから塩化ベンゾイル-ピリジン法によって合成した。

[5]: mp 193~194°C, 無色プリズム状結晶 (エタノールから再結晶)。

IR (CHCl₃) (cm⁻¹): 1750, 1695, 1615

¹H-NMR (CDCl₃) (ppm): 1.47 (6H, s, (CH₃)₂C-), 2.62 (2H, s, -CH₂-), 6.01 (1H, s, C₃-H), 6.89 (1H, s, C₈-H), 7.50~7.66 (8H, m, 芳香環水素), 8.11~8.19 (2H, m, 芳香環水素)

[8]: mp 200~201°C, 無色プリズム状結晶 (エタノールから再結晶)。

IR (CHCl₃) (cm⁻¹): 1750, 1695, 1615, 1605, 1595

¹H-NMR (CDCl₃) (ppm): 1.00 (6H, s, (CH₃)₂C-), 2.48 (2H, s, -CH₂-), 6.15 (1H, s, C₆-H), 6.79 (1H, s, C₆-H), 7.31~7.60 (8H, m, 芳香環水素), 8.15~8.25 (2H, m, 芳香環水素)

3.5 [5] および [8] の水素化ホウ素ナトリウムによる還元

[5] の反応: [5] (390 mg) と水素化ホウ素ナトリウム (70 mg) の混合物をエタノール (50 ml) 中, 24~26°C で 5 時間かきまぜた。反応液は上述と同様の処理後, 粗成物にベンゼンを溶離剤としたカラムクロマトグラフィーを行ない [6] を得た。このものは [4] に対する同様の水素化ホウ素ナトリウム還元から得られたものと融点, IR スペクトル, ¹H-NMR スペクトルが一致した²⁾。

[8] の反応: [8] (720 mg) と水素化ホウ素ナトリウム (120 mg) の混合物をエタノール (50 ml) 中, 24~26°C で 5 時間かきまぜた。反応液を [5] の場合と同様の処理をして [9] を得た。このものは [7] に対する同様の還元反応から得られたものと同一の化合物であった²⁾。

3.6 アセタート [10]

この化合物は 8-ヒドロキシ-5,7-ジメトキシ-1-テトラロン⁷⁾ から無水酢酸-無水酢酸ナトリウム法によって合成した。mp 115~116°C, 無色プリズム状結晶 (石油ベンジン-アセトンから再結晶)。

IR (CHCl₃) (cm⁻¹): 1760, 1685, 1605, 1587

¹H-NMR (CDCl₃) (ppm): 2.05 (2H, q, $J=6$ Hz, -CH₂-), 2.35 (3H, s, -OAc), 2.55, 2.81 (それぞれ 2H, t, $J=6$ Hz, -CH₂-), 3.84 (6H, s, 2-OMe), 6.70 (1H, s, 芳香環水素)

3.7 [10] の水素化ホウ素ナトリウムによる還元

[10] (220 mg) と水素化ホウ素ナトリウム (40 mg) の混合物をエタノール (40 ml) 中, 12~15°C で 9 時間かきまぜた。反応液は通常の処理後, 粗成物をベンゼンを溶離剤としたカラムクロ

7) この化合物は当研究室で 4-(2,4,5-トリメトキシフェニル)ブタン酸の分子内閉環によって合成したものである。

マトグラフィーで分離精製して〔11〕を得た。mp 72~73°C, 無色針状結晶 (石油エーテル-エーテルから再結晶)。

IR (CHCl₃) (cm⁻¹): 3550, 1610~1620

¹H-NMR (CCl₄) (ppm): 1.60~1.90, 2.40~2.70 (それぞれ 4 H, m, 2-CH₂-), 3.73, 3.85 (それぞれ 3 H, s, OMe), 5.03 (1 H, s, -OH), 6.23 ppm (1 H, s, 芳香環水素)

分析値 C 69.45%, H 7.89%

C₁₂H₁₆O₃ としての計算値 C 69.21%, H 7.74%

3.8 アセタート〔12〕

この化合物は 5-ヒドロキシ-3,4,7,8-テトラヒドロ-2,2,8,8-テトラメチル-2H,6H-ベンゾ[1,2-b:5,4-b']ジピラン-4,6-ジオン⁵⁾から無水酢酸-ピリジン法によって合成した。mp 183~184°C, 無色針状結晶 (メタノールから再結晶)。

IR (CHCl₃) (cm⁻¹): 1763, 1690, 1602, 1550

¹H-NMR (CDCl₃) (ppm): 1.45 (12 H, s, 2 (CH₃)₂C-), 2.40 (3 H, s, -OAc), 2.64 (4 H, s, 2-CH₂-), 6.29 (1 H, s, 芳香環水素)

3.9 ベンゾアート〔13〕

この化合物は〔12〕の合成に使用した出発物質から塩化ベンゾイル-ピリジン法によって合成した。mp 230~231°C, 無色針状結晶 (メタノールから再結晶)。

IR (CHCl₃) (cm⁻¹): 1750, 1700, 1610

¹H-NMR (CDCl₃) (ppm): 1.48 (12 H, s, 2 (CH₃)₂C-), 2.68 (4 H, s, 2-CH₂-), 6.55 (1 H, s, 芳香環水素), 7.42~7.79, 8.14~8.30 (5 H, m, 芳香環水素)

3.10〔12〕および〔13〕の水素化ホウ素ナトリウムによる還元

〔12〕の反応:〔12〕(210 mg), 水素化ホウ素ナトリウム (50 mg), エタノール (40 ml) の混合物を 24~26°C で5時間かきまぜた。反応液を通常の方法によって処理したのち, 粗成の固体をエーテル-ベンゼン (5:95) を溶離剤としたカラムクロマトグラフィーで分離精製して〔14〕を得た。mp 140~141°C (文献値⁵⁾ 138~139°C), 無色プリズム状結晶 (含水メタノールから再結晶)。

IR (CHCl₃) (cm⁻¹): 1620~1640, 1580

¹H-NMR (CDCl₃) (ppm): 1.35, 1.44 (それぞれ 6 H, s, (CH₃)₂C-), 1.78, 2.61 (それぞれ 2 H, t, J=7.0 Hz, -CH₂-CH₂-), 2.66 (2 H, s, -CH₂-C=O), 5.87 (1 H, s, 芳香環水素), 12.46 (1 H, s, -OH)

〔13〕の反応:〔13〕(380 mg) と水素化ホウ素ナトリウム (70 mg) の混合物をエタノール (45 ml) 中, 24~26°C で5時間かきまぜた。反応液を通常の方法によって処理したのち, 上記と同様のカラムクロマトグラフィーを行ない〔14〕を得た。

3.11 アセタート〔15〕

この化合物は〔14〕から無水酢酸-無水酢酸ナトリウム法によって合成した。mp 125~127°C, 無色針状結晶 (含水メタノールから再結晶)。

IR (CHCl₃) (cm⁻¹): 1760, 1670, 1620, 1565

¹H-NMR (CDCl₃) (ppm): 1.35, 1.43 (それぞれ 6 H, s, (CH₃)₂C-), 1.78, 2.57 (それぞれ 2 H, t, J=7.0 Hz, -CH₂-CH₂-), 2.40 (3 H, s, -OAc), 2.59 (2 H, s, -CH₂-C=O), 6.27 (1 H, s, 芳香環水素)

3.12〔15〕の水素化ホウ素ナトリウムによる還元

〔15〕(260 mg), 水素化ホウ素ナトリウム (60 mg), エタノール (40 ml) の混合物を 24~27°C で5時間かきまぜた。反応液を通常の方法により処理したのち, 粗成物をエーテル-ベンゼン (3:97) を溶離剤としたカラムクロマトグラフィーで分離精製して〔16〕を得た。mp 165~167°C (文献値⁸⁾ 158.5°C), 無色プリズム状結晶 (含水メタノールから再結晶)。

IR (CHCl₃) (cm⁻¹): 3585, 1638, 1593

¹H-NMR (CDCl₃) (ppm): 1.30 (12 H, s, 2 (CH₃)₂C-), 1.78, 2.56 (それぞれ 4 H, t, J=7.0 Hz, 2-CH₂CH₂-), 5.98 (1 H, s, 芳香環水素)

¹³C-NMR (CDCl₃) (ppm): 16.75 (C₃, C₇), 26.62 (2 (CH₃)₂C-), 32.47 (C₄, C₆), 73.63 (C₂, C₈), 97.66 (C₁₀), 99.47 (C_{4a}, C_{9a}), 151.29 (C₅), 153.37 (C_{9a}, C_{10a})

分析値 C 73.12%, H 8.32%

C₁₆H₂₂O₃ としての計算値 C 73.25%, H 8.45%

3.13 メチルエーテル〔17〕

この化合物は〔16〕からヨウ化メチル-炭酸カリウム法によって合成した。無色油状物。

IR (CHCl₃) (cm⁻¹): 1618, 1582

¹H-NMR (CDCl₃) (ppm): 1.30 (12 H, s, 2 (CH₃)₂C-), 1.71, 2.65 (それぞれ 4 H, t, J=7.0 Hz, 2-CH₂-), 3.72 (3 H, s, -OMe), 6.07 (1 H, s, 芳香環水素)

3.14 Tetrahydrofranklinone〔18〕

〔17〕(120 mg), 無水酢酸 (1.5 g), ポリリン酸 (6 g; リン酸と五酸化二リンの重量比が 1:1 の混合物を 90~100°C で3時間かきまぜて調製した) の混合物を 95~100°C で40分かきまぜた。冷却後, 氷水を加えてポリリン酸を分解し生成物をベンゼンで抽出した。ベンゼン溶液を炭酸水素ナトリウム水溶液, 飽和塩化ナトリウム水溶液で水洗後, 無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し, 残留物をエーテル-ベンゼン (1:99) を溶離剤としたカラムクロマトグラフィーで分離精製して〔18〕(25 mg)を得た。mp 145~147°C (文献値 141.5~142°C⁹⁾; 124~127°C¹⁰⁾; 143°C¹¹⁾)。

IR (CHCl₃) (cm⁻¹): 1685, 1593

¹H-NMR (CCl₄) (ppm): 1.30 (12 H, s, 2 (CH₃)₂C-), 1.69, 2.60 (それぞれ 4 H, t, J=7.0 Hz, 2-CH₂CH₂-), 2.29 (3 H, s, -Ac), 3.65 (3 H, s, -OMe)

8) A.M. Duffield, P.R. Jefferies, P.H. Lucich, *Aust. J. Chem.*, **15**, 812(1962).

9) P.M. Brown, J.S. Burton, R. Stevens, *Tetrahedron Lett.*, **1963**, 289.

10) G. Cardillo, R. Cricchio, L. Merlini, *Tetrahedron*, **24**, 4825(1968).

11) A.M. Duffield, P.R. Jefferies, *Aust. J. Chem.*, **16**, 123 (1963).

Synthesis of 5-Chromanols by Sodium Borohydride Reduction
of 5-Acetoxy- or 5-Benzoyloxy-4-chromanones

Takanao MATSUI*, Kiyohisa IMADA and Mitsuru NAKAYAMA**

*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering,
Miyazaki University; Kirishima, Miyazaki-shi 880 Japan*

*** Department of Chemistry, Faculty of Science, Hiroshima
University; Higashisenda-machi, Hiroshima-shi 730 Japan*

2,2-Dimethyl-4-chromanone derivatives ([1], [2], [4], [5], [7], [8], [12], [13], and [15]) bearing an acetoxy or a benzoyloxy substituent *peri* to the carbonyl group were converted directly into the 2,2-dimethyl-5-chromanol derivatives ([3], [6], [9], [14], and [16]) by the reduction with sodium borohydride under mild conditions in ethanol. The 5-chromanol [16] was transformed to tetrahydrofranklinone *via* acetylation of the methyl ether [17].