

# DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

SZERVES VEGYÜLETEK KÜLÖNBÖZŐ FUNKCIÓS CSOPORTJAINAK  
ÁTALAKÍTÁSAI GYÖKÖS KÉMIAI MÓDSZEREKKEL

Jászberényi Csaba József

DEPARTMENT OF CHEMISTRY, TEXAS A & M UNIVERSITY  
COLLEGE STATION, TEXAS, USA, 1992

# I. Előzmények és célkitűzés

A szintetikus szerves kémia rendkívüli mértékben fejlődött az elmúlt évtizedekben. Ezt a fejlődést a technikai haladás, a szerkezetvizsgáló módszerek hatékonyságának növekedése segítette, a gyakorlati élet igényei pedig nemegyszer kikényszerítették, vagy legalábbis katalizálták. Így az új, hatékony szintézismódszerek, új reakciók iránti igény is fokozódott.

Ennek a folyamatnak része a gyökös reakciók megjelenése a szerves szintézisben. Ezt annak ellenére is így mondhatjuk, hogy számos gyökös reakció ismert már a század eleje óta és a szerves szintézisben is alkalmazásra került a gyökös kémia több mint fél évszázada. A tudatos alkalmazás azonban sokszor elmaradt, illetve legtöbbször az a törekvés is, hogy szerves szintézisekben jól alkalmazható gyökös reakciókat találjanak.

Ezért volt nagy jelentősége annak a megközelítésnek, amelyet Sir Derek H. R. Barton alkalmazott, amikor célul tűzte ki, hogy gyökös módszert talál szénhidrát tartalmú antibiotikumok, és egyáltalán szekunder alkoholok hidroxilcsoportjának eltávolítására. A probléma megoldása primer és terciér alkoholok esetében is érdekes, ott azonban többnyire, ha nem is mindig, más megoldások is célra vezetnek. Túlzottan drasztikus reakciókörülményeket azonban számos antibiotikum, peptid, szénhidrát esetében nem alkalmazhatunk, így a semleges közegben végrehajtott szelektív gyökös reakciók szintetikus jelentősége óriási. Ez a gondolati áttérés azt eredményezte, hogy a 'disciplined radical' megjelent és egyre nagyobb szerepet tölt be a szerves szintézisben. A Barton szerinti megközelítésben fegyelmezett vagy megregulázott gyök azért olyan

alkalmas szintetikus célokra, mert az adott rendszerben jelenlevő, alkalmasan megválasztott 'disciplinary group' lehetővé teszi a gyökös reakciók szelektív vezetését és így legtöbbször magas hozamok elérését. A szintetikus alkalmazhatóság és egyszerűség magyarázza, hogy a szekunder alkoholok hidroxilcsoportjának gyökös eltávolítását leíró Barton-McCombie reakció (1975) (Barton, D. H. R.; McCombie, S. W. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1975, 1574) rövid idő leforgása alatt 'citation classic' lett.

Sir Derek H. R. Barton distinguished professor meghívása alapján 1988. szeptember 1.-e óta foglalkozom, a gyökös reakciók szerves szintézisbeli alkalmazásának kutatásával, új gyökös reagensek és reakciók kifejlesztésének igényével. Ez a kutatás nem célozza valamilyen molekula vagy vegyületcsalád szintézisét. A cél új gyökös (lánc)reakciók és reagensek tudatos felfedezése, valamint ezek felhasználhatóságának demonstrálása különböző típusú természetes szerves vegyületeken. Sir Derek Barton professor irányításával, a gyökös kémiai csoport vezetőjeként, csoportommal arra törekedtünk, hogy új gyökös kémiai módszereket találjunk (= fejlesszünk ki) funkciós csoportok átalakítására.

Nagyon fontos kísérleti előzmény volt az O-acil-N-hidroxi-piridin-2-tion származékok (úgynevezett Barton-észterek) megjelenése a szerves szintézisben. Ezek a vegyületek látható fény, melegítés vagy ezek együttes hatására igen könnyen szolgáltatnak gyököket, amelyeket megregulázott ('disciplined radical', másutt "free but well domesticated radicals") mivoltuk miatt könnyen fel tudunk használni változatos szintetikus célokra. Ez az alapja a Barton-Hunsdiecker dekarboxilezésnek és számos egyéb módszernek. Igen sok szintetikus alkalmazás található az irodalomban ezen a területen, esetenként nagyon elegáns megoldásokkal és sok esetben jó hozamokkal.

Az irodalomban megjelent, a gyökös reakciók elméleti hátterének megismerésére irányuló vizsgálatok lehetővé teszik a céltudatos tervezést.

Ezek a kísérleti eredmények és elméleti alapok biztosították a hátterét annak a gyökös kémiai munkának, amely a Barton csoportban

folyik, illetve folyt az elmúlt években. Értekezésem az itt elért eredményeimet mutatja be.

Munkám célja az, hogy szabad gyökös (lánc)reakciókon alapuló kémiai módszereket és reagenseket alkalmazzak és fejlesszek ki szerves molekulák funkciós csoportjainak céltudatos megváltoztatására.

Ez összhangban van azzal a D. H. R. Barton által kialakított koncepcióval, amely szerint lehetséges új reakciók és reagensek tudatos felfedezése ('The Invention of Chemical Reactions'), ha megértjük az egyes reakciókat mozgató illetve lehetőségessé tevő erőket, majd ezeket beépítjük szintézisünk tervébe. Ezt a koncepciót D. H. R. Barton évtizedek óta használja tudatos "felfedezéseiben".

Ez a gyakorlatban vagy reagensek és módszerek kifejlesztését jelenti, amelyek alkalmassá tesznek egy funkciós csoportot arra, hogy belőle gyököt képezzünk, vagy a kialakított gyök új reakcióban kerül felhasználásra.

## II. Az alkalmazott kísérleti és vizsgálati módszerek

Az értekezéshez tartozó kísérleti munkához a következő berendezések illetve műszerek álltak rendelkezésre:

A kristályos vegyületek olvadáspontját Kofler fűthető tárgyasztallal ellátott mikroszkóppal határoztam meg. Infravörös szinképeket egy Perkin Elmer 881 spektrofotométer felhasználásával, 0.1 vagy 0.2 mm rétegvastagságú NaCl ablakkal ellátott küvettákban, vagy Nujol vagy tiszta folyadékfilm formájában mértünk. Ultraibolya-látható szinképeket egy Beckman DU-7 spektrofotométer felhasználásával, kvarc ill pyrex küvettákban mértünk. Fajlagos forgatóképesség mérésére Jasco DIP-360 digitális polariméter szolgált.

$^1\text{H}$  és  $^{13}\text{C}$  NMR méréseket deuteriokloroform oldatban (az egyedi eltéréseket külön jeleztük) TMS belső referencia vegyület felhasználásával Varian Gemini 200, Varian XL 200E vagy Varian XL 400 spektrométereken végeztünk. Heteronukleáris NMR mérésekhez ( $^{11}\text{B}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ) egy Varian XL 200 multinukleáris NMR spektrométer állt rendelkezésre.

Gázkromatográfiás (glc) méréseket egy Chrompack Packard Model 439 gázkromatográf vagy Hewlett-Packard 5980 II gázkromatográfok

segítségével, 30 m-es kapilláris gázkromatográfiás oszlopok felhasználásával végeztünk. GC-MS mérések céljára egy Hewlett-Packard 5890 GC-MS rendszert használtunk. Tömegspektrometria céljára egy VG Analytical 70S nagy felbontóképességű (double focusing magnetic sector) tömegspektrométer szolgált egy VG 11/250J adatfeldolgozó rendszerrel, EI vagy FAB üzemmódban. FAB spektrumokat tiszta formában alkalmazott anyagból vagy glicerin felhasználásával nyertünk.

A mikroanalíziseket az Atlantic Microlab, Inc., (Norcross, Georgia) végezte. Az oldószereket vagy további tisztítás nélkül, vagy argon alatt a megfelelő szárítószerrel frissen desztillálva használtunk, argonnal átöblített fecskendőket alkalmazva a transzfer céljára. A munkánkhoz rendelkezésre álló argon vagy nitrogén 99.998%-os tisztaságú volt.

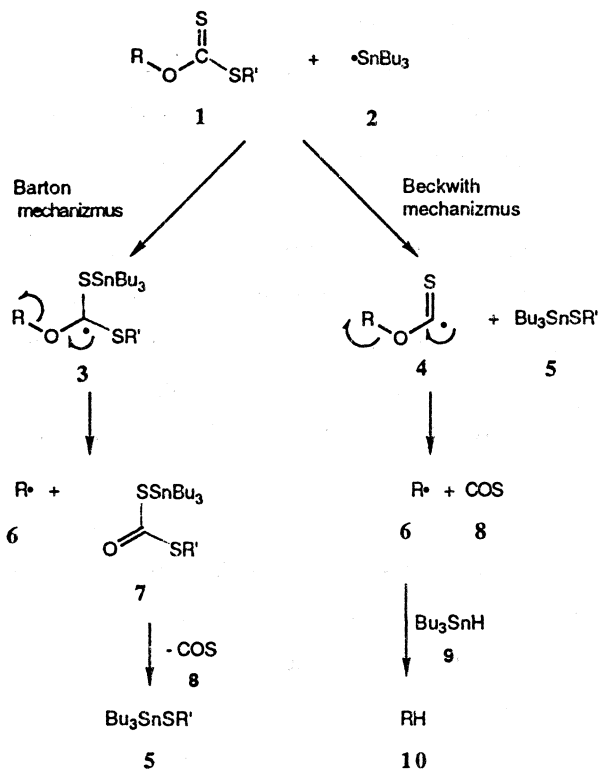
Az N-hidroxi-2-tiopiridont nátrium sójából izoláltuk (Omadine<sup>R</sup>). A 40%-os vizes oldat az Olin Corporation, (Cheshire, CT) ajándéka volt. A legtöbb egyéb referencia anyagot, alapanyagot és oldószert az Aldrich Chemical Co., Inc., (Milwaukee, Wisconsin) cégtől vásároltuk. NMR céljára deuterált oldószereket a Cambridge Isotope Laboratories, (Woburn, Massachusetts) szállított.

Az egyes speciális kísérleti berendezések és technikák leírása a dolgozathoz csatolt közleményekben, vagy az azok irodalomjegyzékében közölt hivatkozásokban megtalálható.

### III. Az új tudományos eredmények összefoglalása

Értekezésemben bemutattam azokat az új eredményeket, amelyeket szerves vegyületek funkciós csoportjainak gyökös kémiai módszerekkel történő ki- illetve átalakítása terén értem el.

1. Sikerral jártak azok a kísérletek, amelyekkel primer és szekunder alkoholok alkoholos hidroxilcsoportjának eltávolítására kerestünk új módszereket. Ez új aktiváló csoportok és új láncvívők bevezetését jelenti. Ezekkel a Barton-McCombie reakció hatékony és környezetkímélő.



2.  $^{119}\text{Sn}$  és  $^{29}\text{Si}$  NMR módszerekkel (kombinálva  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$  és  $^{13}\text{C}$  NMR mérésekkel) bizonyítottam a reakciók mechanizmusát.

Ez a mechanizmus xantátok esetén korábban vita tárgya volt az irodalomban Barton és Beckwith között. Alacsony hőmérsékleten végzett  $^{119}\text{Sn}$  NMR mérésekkel igazoltam, hogy a két mechanizmus közül **csak** a Barton által javasolt (gyökös reakció a tiokarbonil kénatomon) tartható fenn, a Beckwith-féle mechanizmus kizárható.

3. Erre azért volt lehetőség, mert megállapítottuk, hogy trietil borán/levegő iniciálással bármilyen alacsony hőmérsékleten ( $-100^\circ\text{C}$ -ig legalább) el tudjuk indítani a gyökös láncreakciót, ugyanakkor az a várakozás is igazolódott, hogy a többlépéses reakció ionos lépését vagy lépéseit ki lehet "fagyasztani" (azaz elérhető az intermedier/ek felszaporodása).

A reakciót  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$  és  $^{119}\text{Sn}$  NMR technikákkal is vizsgáltam. Így egyértelmű volt, hogy a gyors iniciációs lépésben (amelyben ismeretes, hogy etilgyökök keletkeznek) reagál a trietil-borán teljes mennyisége. A keletkezett etilgyökök hatékonyan képeznek tributilngyököket, amely a gyökös láncreakció egyik feltétele ebben a rendszerben. Mivel alacsony hőfokon **5** nem keletkezett, hanem egy másik Sn-tartalmú vegyület (**7**), amely a reakcióelegy felmelegítésével továbbalakult és **5** jellemző  $^{119}\text{Sn}$  kémiai eltolódását mutatta, ezek a kísérletek egyértelművé tették a Barton által javasolt mechanizmus igaz voltát.

4. Metánszulfonsav-cianiddal illetve p-toluolszulfonsav-cianiddal - alkoholos hidroxilcsoportok aktiválására törekedve - két új reakciót sikerült találni. Így szulfonil cianidokkal erős, nem-nukleofil bázisok jelenlétében alacsony hőmérsékleten sikerült jó hozammal szulfonilézni. Alacsony hőmérsékleten ( $-60 - -30^\circ\text{C}$ ) végzett  $^{13}\text{C}$  NMR mérések igazolták az általunk feltételezett szulfonil cianid - szulfonil cianát átrendeződést. Megállapítottuk, hogy szulfonil-izotiocianátokkal széngyökökre tiocianát transzfert lehet megvalósítani.



5. N-Hidroxi-2-tiopiridon és karbonsavak vegyes anhidridjeiből (Barton észterek) fotolízissel képzett széngyökökbe ugyanezen szulfonil-cianidokból nitrilcsoportot sikerült jó hozammal beépíteni. Ez lehetővé teszi karbonsavak kényelmes  $^{13}\text{C}$  vagy  $^{14}\text{C}$  jelölését a karboxil csoportban (C-1 probléma).

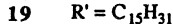
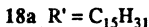
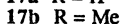
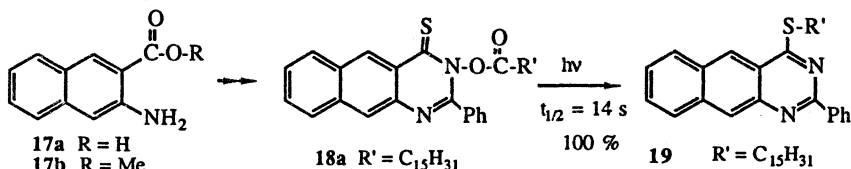
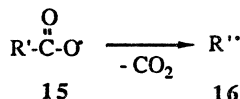
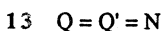
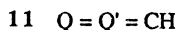
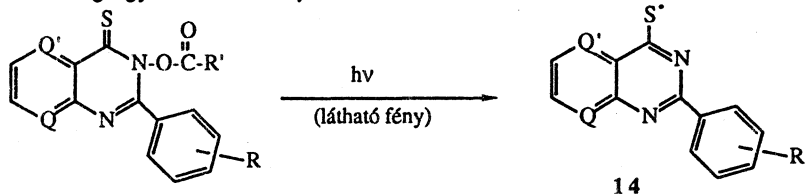
6. Az előbbieken említett széngyökök kiválóan alkalmasak karbonsavak lánchosszabbítására. Számos hatékony gyökfogót (a nukleofil széngyökök estén elektronszegény olefint) használtunk erre a célra és új módon tudtuk megoldani a C-2 (egy szénatommal történő hosszabbítás) és a C-3 (két szénatommal történő hosszabbítás) problémát. Az előbbi reakció az Arndt-Eistert szintézis reális alternatívája. Ezek a módszerek alkalmasak természetes karbonsav típusú vegyületek lánchosszabbítására is a karboxilcsoport regenerálásával.

7. Megállapítottuk, hogy O-acil-hidroxámsavak (szintén vegyes anhidridek) alkalmasak széngyökök képzésére a hagyományos  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  módszerrel. Mivel a hidroxámsavak karbonilcsoportja sokkal kevésbé radikofil, mint a megfelelő tiohidroxámsavak tiokarbonilcsoportja, így a szelektivitás jobb az előbbi esetben, mivel nem kell tartani a keletkező széngyök és a prekursor tiokarbonilcsoportja között lehetséges reakciótól.

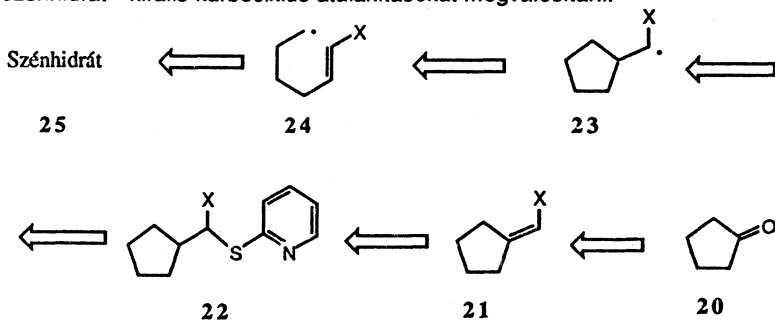
8. Aciloxigyökök képződésének és reakcióinak vizsgálata során alacsony hőmérsékleten végzett  $^{31}\text{P}$  NMR módszerrel demonstráltam az *in situ* fotolízissel keletkező aciloxigyökök dezoxigénezését. A keletkező acilgyök reagál a kiindulási vegyület tiokarbonilcsoportjával és így az a termék izolálható és azonosítható.

9. Új gyökös olefinszintézisek kidolgozására irányuló kísérleteink is eredményesek voltak. Ezek a módszerek fontosak bonyolult szerves vegyületek, biomolekulák szintézisében. 1,2-Diolok gyökös didezoxigénezése pedig telítetlen vegyületeket (így didezoxi-didehidroszénhidrátokat és nukleozidokat) eredményez - új módszerrel. Ezek jelentősége - mint potenciális és aktuális AIDS kemoterapeutikumoké - óriási.

10. Új szén- és képzési lehetőségek kutatása során sikerült olyan molekulák szintézise, amelyekből - acilezés után - igen rövid ( $t \leq 20$  s) idő alatt lehet látható fényel fotolizálva szén- és képzőket képezni és azokat hatékonyan továbbalakítani. Megállapítottuk, hogy a reakciók kvantumhasznosítási tényezője jó ( $\Phi \leq 60$ ). Ez preparatív célokra igen alkalmas hosszúságú gyökös láncokat jelent.



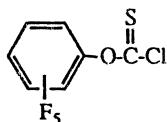
11. Sikerült Barton észterek és telluroéterek felhasználásával szénhidrát - királis karbociklus átalakításokat megvalósítani.



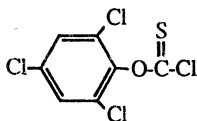
Összességében új reakciókkal, reagensekkel és módszerekkel sikerült a szintetikus gyökös szerves kémia fegyvertárát gazdagítani.

## IV. Gyakorlati hasznosítás

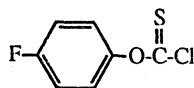
Áttekintve a bemutatott munkát talán nem tűnik szerénytelenségnek azt állítani, hogy az új reakciók és új módszerek a jövőbeli hasznosítás reményében is érdekesek. Éppen ezért külön öröm az, hogy az Aldrich Chemical Company, Inc. felismerte a leírt reakciók és reagensek jelentőségét. Az általam szintetizált vegyületek közül három már kereskedelmi forgalomba került.



34,797-3



36,496-7



37,481-4

(A fenti számok a reagensek Aldrich katalógus számai.)

Ezek lehetővé teszik alkoholos hidroxilcsoportok szelektív gyökös eltávolítására alkalmas tionokarbonátok egyszerű szintézisét. Egy negyedik vegyület esetleges bevezetéséről most fojnyak tárgyalások.

Van egy új dezoxigénezési módszerrel kapcsolatos U.S. szabadalmi bejelentésünk (US Pat. Appl. 07/876,026).

A már közölt módszerek némelyikét már kézirat formájában alkalmazásba vették más kutatók, jó eredménnyel. A kidolgozott módszerek skálája biztosítani látszik, hogy a kutatás és a vegyipar is hasznosítani fogja az értekezésben bemutatott eredményeket. Ez különösen a nukleozidok dezoxigénezése területén várható hamarosan (HIV-AIDS probléma).

Az USA-ban Sir Derek H. R. Barton  
Distinguished professzorral az értekezéshez  
tartozó témában írott közleményeim

(1989-1994)

- 1.) Acyl Derivatives of Hydroxamic Acids as a Source of Carbon Radicals.  
D. H. R. Barton,\* P. Blundell, J. Cs. Jaszberenyi  
*Tetrahedron Letters*, **30**, 2341 (1989)
  
- 2.) Improved Methods for the Radical Deoxygenation of Secondary Alcohols.  
D. H. R. Barton, J. Cs. Jaszberenyi  
*Tetrahedron Letters*, **30**, 2619 (1989)
  
- 3.) On the Mechanism of Deoxygenation of Secondary Alcohols by Tin Hydride Reduction of Methyl Xanthates and other Thiocarbonyl Derivatives.  
D. H. R. Barton, D. O. Jang, J. Cs. Jaszberenyi\*  
*Tetrahedron Letters*, **31**, 3991 (1990)
  
- 4.) An Improved Radical Chain Procedure for the Deoxygenation of Secondary and Primary Alcohols Using Diphenylsilane as a Hydrogen Atom Donor and Triethylborane-Air as Initiator.  
D. H. R. Barton,\* D. O. Jang, J. Cs. Jaszberenyi  
*Tetrahedron Letters*, **31**, 4681 (1990)
  
- 5.) The Generation and Reactivity of Oxygen Centered Radicals from the Photolysis of Derivatives of N-hydroxy-2-thiopyridone.  
D. H. R. Barton,\* J. Cs. Jaszberenyi, A. I. Morrell  
*Tetrahedron Letters*, **32**, 311 (1991)

- 6.) Towards Dideoxynucleosides: the Silicon Approach.  
D. H. R. Barton, D. O. Jang, J. Cs. Jaszberenyi\*  
*Tetrahedron Letters*, **32**, 2569 (1991)
- 7.) O-Sulfinylation with Methanesulfonyl Cyanide or p-Toluenesulfonyl Cyanide and DBU.  
D. H. R. Barton,\* J. Cs. Jaszberenyi, E. A. Theodorakis  
*Tetrahedron Letters*, **32**, 2585 (1991)
- 8.) Olefin Synthesis by Radical Methods from Xanthate, Selenobenzoate and Thionocarbonate Derivatives of  $\beta$ -Hydroxy Sulfones.  
D. H. R. Barton,\* J. Cs. Jaszberenyi, C. Tachdjian  
*Tetrahedron Letters*, **32**, 2703 (1991).
- 9.) Homologation of Acids *via* Carbon Radicals Generated from the Acyl Derivatives of N-Hydroxy-2-thiopyridone (The Two-carbon Problem).  
D. H. R. Barton, C.-Y. Chern, J. Cs. Jaszberenyi\*  
*Tetrahedron Letters*, **32**, 3309 (1991).
- 10.) Radical Nitrile Transfer with Methanesulfonyl Cyanide or p-Toluenesulfonyl Cyanide to Carbon Radicals Generated from the Acyl derivatives of N-Hydroxy-2-thiopyridone  
D. H. R. Barton,\* J. Cs. Jaszberenyi, E. A. Theodorakis  
*Tetrahedron Letters*, **32**, 3321 (1991).

- 11.) Radical Deoxygenation of Secondary and Primary Alcohols with Phenylsilane.  
D. H. R. Barton,\* D. O. Jang, J. Cs. Jaszberenyi  
*Synlett*, 1991, 435.
- 12.) Quantum Yields in the Photochemically Induced Radical Chemistry of Acyl Derivatives of Thiohydroxamic Acids. (The Invention of Radical Reactions Part XXII.)  
D. H. R. Barton, P. Blundell, J. Cs. Jaszberenyi\*  
*J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 6937-6942.
- 13.) The Invention of Radical Reactions. Part XXI. Simple Methods for the Radical Deoxygenation of Primary Alcohols.  
D. H. R. Barton, P. Blundell, J. Dorchak, D. O. Jang, J. Cs. Jaszberenyi\*  
*Tetrahedron*, 1991, 47, 8969.
- 14.) Radical Mono- and Dideoxygenations with the Triethylsilane + Benzoyl Peroxide System.  
D. H. R. Barton,\* D. O. Jang, J. Cs. Jaszberenyi  
*Tetrahedron Letters*, 32, 7187 (1991).
- 15.) O-Sulfinylation of Alcohols with Methanesulfonyl Cyanide or p-Toluenesulfonyl Cyanide.  
D. H. R. Barton,\* J. Cs. Jaszberenyi, E. A. Theodorakis  
*Tetrahedron*, 1991, 47, 9167.

- 16.) New Reactions: Nitrile and Thiocyanate Transfer to Carbon Radicals from Sulfonyl Cyanides and Isothiocyanates. (The Invention of Radical Reactions XXIII.)  
D. H. R. Barton,\* J. Cs. Jaszberenyi, E. A. Theodorakis  
*Tetrahedron*, **1992**, *48*, 2613.
- 17.) The Invention of Radical Reactions. Part XXIV. Relative Rates of Deoxygenation of Secondary Alcohols by Radical Processes.  
D. H. R. Barton,\* J. Dorchak, J. Cs. Jaszberenyi  
*Tetrahedron*, **1992**, *48*, 7435.
- 18.) Radical Deoxygenations and Dehalogenations with Dialkyl Phosphites as Hydrogen Atom Source.  
D. H. R. Barton, D. O. Jang, J. Cs. Jaszberenyi\*  
*Tetrahedron Letters*, **33**, 2311 (1992).
- 19.) Homologation of Carboxylic Acids by Improved Methods Based on Radical Chain Chemistry of Acyl Derivatives of *N*-Hydroxy-2-thiopyridon.  
D. H. R. Barton,\* C.-Y. Chern, J. Cs. Jaszberenyi  
*Tetrahedron Letters*, **33**, 5013 (1992).
- 20.) Two-carbon Homologation of Carboxylic Acids via Carbon Radicals Generated from the Acyl Derivatives of *N*-Hydroxy-2-thiopyridone: Synthesis of  $C_{n+2}$   $\alpha$ -Ketoacids from  $C_n$  Acids (The Three Carbon Problem).  
D. H. R. Barton, C.-Y. Chern, J. Cs. Jaszberenyi\*  
*Tetrahedron Letters*, **33**, 5017 (1992).

- 21.) The Invention of Radical Reactions. Part XXVIII. A New Very Photolabile O-Acyl Thiohydroamic Acid Derivative as Precursor of Carbon Radicals.  
D. H. R. Barton, P. Blundell, J. Cs. Jaszberenyi\*  
*Tetrahedron*, **1992**, *48*, 7121.
- 22.) From Carbohydrates to Carbocycles: Radical Routes via Tellurium Derivatives.  
(The Invention of Radical Reactions. Part XXVII.)  
D. H. R. Barton, J. Camara, Xiaogin Cheng, S. D. Gero, J. Cs. Jaszberenyi\*, B. Quiclet-Sire\*  
*Tetrahedron*, **1992**, *48*, 9261.
- 23.) Synthesis of Substituted Malonic Acids from Carbon Radicals Generated from Carboxylic Acids  
D. H. R. Barton, C.-Y. Chern, J. Cs. Jaszberenyi\*  
*Tetrahedron Letters*, **33**, 7299 (1992).
- 24.) Nitrogen Transfer to Carbon Radicals  
D. H. R. Barton,\* J. Cs. Jaszberenyi, E. A. Theodorakis  
*J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 5904.
- 25.) Hypophosphorous Acid and its Salts: New Reagents for Radical Chain Deoxygenation, Dehalogenation and Deamination.  
D. H. R. Barton,\* D. O. Jang, J. Cs. Jaszberenyi  
*Tetrahedron Letters*, **33**, 5709 (1992).



- 26.) Tris(trimethylsilyl)silane and Diphenylsilane in the Radical Chain Deoxygenation of 1,6 Anhydro-D-glucose: A Comparative Study  
D. H. R. Barton, D. O. Jang, J. Cs. Jaszberenyi\*  
*Tetrahedron Letters*, **33**, 6629 (1992).
- 27.) The Invention of Radical Reactions. Part XXIX.  
Radical Mono- and Dideoxygenations with Silanes  
D. H. R. Barton, D. O. Jang, J. Cs. Jaszberenyi\*  
*Tetrahedron*, **1993**, **49**, 2793.
- 28.) The Invention of Radical Reactions. Part XXX.  
Diazirines as Carbon Radical Traps. Mechanistic Aspects and Synthetic Applications of a Novel and Efficient Amination Process.  
D. H. R. Barton,\* J. Cs. Jaszberenyi, E. A. Theodorakis, J. Reibenspies  
*J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, **115**, 8050.
- 29.) The Invention of Radical Reactions. Part XXXI.  
Diphenylsilane: A Reagent for Deoxygenation of Alcohols via their Thiocarbonyl Derivatives and Dehalogenation of Bromo and Iodo Compounds by Radical Chain Chemistry.  
D. H. R. Barton, D. O. Jang, J. Cs. Jaszberenyi\*  
*Tetrahedron*, **1993**, **49**, 7193.
- 30.) The Invention of Radical Reactions. Part XXXII.  
Novel Methods for Radical Chain Deoxygenation, Deamination and Dehalogenation Utilizing the Phosphorus-Hydrogen Bond.  
D. H. R. Barton, D. O. Jang, J. Cs. Jaszberenyi\*  
*J. Org. Chem.* **1993**, **58**, 6838.

- 31.) Photolytic Generation of Carbon Radicals from Barton Esters: Recent Developments.  
D. H. R. Barton, J. Cs. Jaszberenyi,\* D. Tang  
*Tetrahedron Letters*, **34**, 3381 (1993).
- 32.) Chain Elongation and Degradation of Carboxylic Acids by Barton Ester Based Radical Chemistry.  
D. H. R. Barton, C.-Y. Chern, J. Cs. Jaszberenyi,\* T. Shinada  
*Tetrahedron Letters*, **34**, 6505 (1993).
- 33.) The Use of Thiono-thiocarbonates and Thio-selenocarbonates in Radical Chain Reactions.  
D. H. R. Barton, M. Chen, J. Cs. Jaszberenyi,\* B. Rattigen, D. Tang  
*Tetrahedron Letters*, **1994**, *35*, 0000 (közlés alatt).
- 34.) A New Olefin Synthesis Based on Radical Induced Elimination of a Nitro Group  
D. H. R. Barton,\* J. Dorchak, J. Cs. Jaszberenyi  
*Tetrahedron Letters*, **1993**, *34*, 0000 (nyomdában).
- 35.) The Oxidation of Phenylhydrazones of  $\alpha$ -Ketoesters with Hypervalent Organoiodine Reagents  
D. H. R. Barton, J. Cs. Jaszberenyi\*, T. Shinada  
*Tetrahedron Letters*, **1993**, *34*, 7191.

- 36.) Oxidation of Phenylhydrazones of  $\alpha$ -Ketoesters with Diacetoxyiodobenzene: A Facile Synthesis of KDO precursors  
D. H. R. Barton, J. Cs. Jaszberenyi\*, W. Liu, T. Shinada  
*Tetrahedron Letters*, 1994, 35, 0000.
- 37.) Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>-Mediated Addition of Se-Phenyl Selenosulfonates to Electron rich Olefins  
D. H. R. Barton, M. A. Csiba, J. Cs. Jaszberenyi\*  
*Tetrahedron Letters* 1994, 35, 0000.
- 38.) Transformations of Hydrazone Derivatives  
D. H. R. Barton, Tetsuro Shinada, W. Liu, J. Cs. Jaszberenyi\*  
*Tetrahedron* 1994, 50, 0000.
- 39.) Radical Chain Chemistry of Thionocarbonates  
D. H. R. Barton, M. Chen, J. Cs. Jaszberenyi,\* B. Rattigan, D. Tang  
*Tetrahedron* 1994, 50, 0000.
- 40.) The Invention of Radical Reactions. Part XXXIII.  
Homologation Reactions of Carboxylic Acids by Radical Chain Chemistry  
D. H. R. Barton, Ching-Yuh Chern, J. Cs. Jaszberenyi\*  
*Austr. J. Chem.* 1994, 47, 0000.
- 41.) The Invention of Radical Reactions. Part XXXIV.  
Homologation and Degradation of Carboxylic Acids by Barton-ester Based Radical Chain Chemistry  
D. H. R. Barton, Ching-Yuh Chern, J. Cs. Jaszberenyi\*  
*Austr. J. Chem.* 1994, 47, 0000.

- 42.) The Invention of Radical Reactions. Part XXXV.  
Formal Total Syntheses of KDO by Methods Based on Radical  
Chain Chemistry  
D. H. R. Barton, T. Shinada, W. Liu, J. Cs. Jaszberenyi\*  
*Tetrahedron* 1994, 50, 0000.

Egyebek:

- 43.) Hypervalent Iodine in Carbon-Carbon Bond Forming Reactions.  
A New Reaction of Hypervalent Iodine Compounds and  
Organolithium Reagents  
D. H. R. Barton, J. Cs. Jaszberenyi,\* K. Leßmann, T. Timár  
*Tetrahedron*, 48, 8881 (1992).
- 44.) A Simple Synthesis of 2-t-Butyl-1,1,3,3-tetramethylguanidine  
D. H. R. Barton, Mi Chen, J. Cs. Jaszberenyi\*  
*Org. Synth.* 1993, 73, 0000.