

## TỔNG HỢP MỘT SỐ BENZENSULFONAT ARIL DƯỚI SỰ CHIẾU XẠ VI SÓNG

TRẦN THỊ KIM NGÂN\*, LÊ NGỌC THẠCH\*\*

### TÓM TẮT

Việc tổng hợp một số benzenesulfonat aril, chất nền cho phản ứng chuyển vị Fries, được trình bày trong bài báo này. Các benzenesulfonat aril nói trên được tổng hợp dễ dàng bằng phản ứng giữa tám phenol *p*-trí hoán và clorur benzenesulfonyl dưới sự chiếu xạ vi sóng. Trong số các phenol sử dụng, hợp chất mang nhóm thế cho điện tử phản ứng dễ dàng hơn những hợp chất mang nhóm thế rút điện tử.

**Từ khóa:** benzenesulfonat aril, chiếu xạ vi sóng, clorur benzenesulfonyl, phenol *p*-trí hoán

### ABSTRACT

#### *Synthesis of some aryl benzenesulfonates with microwave irradiation*

The synthesis of some aryl benzenesulfonates, a ground substance for the transposition reactivity of these phenols is described in this paper. Aryl benzenesulfonates mentioned above are easily synthesized from the reaction of eight *p*-substituted phenols and benzenesulfonyl chloride under microwave irradiation. Among these phenols used, the compounds bearing electron- substituent group take place more easily than the one bearing electron-withdrawing ones.

**Key words:** aryl arenesulfonates, *p*-substitued phenol, benzenesulfonyl chloride, microwave irradiation

### 1. Đặt vấn đề

Các hợp chất diaril sulfon là những trung gian trong nhiều qui trình sản xuất dược phẩm như tổng hợp thuốc kháng ung thư [6], điều chế polimer và sản xuất các chất diệt nấm, diệt côn trùng [11,13].

Các diaril sulfon có thể điều chế bằng nhiều phương pháp, trong đó phản ứng chuyển vị Fries các arensulfonat aril là thường được sử dụng nhất [2].

Arensulfonat aril, chất nền để tổng hợp các diaril sulfon, được điều chế bằng nhiều phương pháp, trong đó phương pháp sulfonyl hóa phenol bằng clorur arensulfonyl [1,8,14] là thông thường nhất.

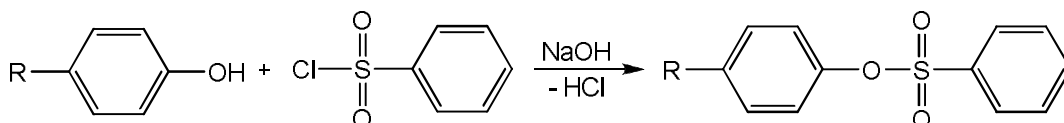
Phản ứng sulfonyl hóa các hợp chất phenol nhằm tổng hợp các arensulfonat aril thường được xúc tác bởi: piridin [6,15], Me<sub>3</sub>N.HCl [19], 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) [7], NaOH [5], Fe<sup>3+</sup>-montmorillonite [3], và các poliacid dị thể như AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> [4], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MeSO<sub>3</sub>H [16].

\* Học viên Cao học, Bộ môn Hóa học Hữu cơ Khoa Hóa học Trường ĐHKH TN, ĐHQG TPHCM

\*\* GS TS, Bộ môn Hóa học Hữu cơ Khoa Hóa học Trường ĐHKH TN, ĐHQG TPHCM

Ngày nay, việc sử dụng các nguyên tắc Hóa học Xanh trong tổng hợp hữu cơ đã rất phổ biến [18]. Tuy nhiên, việc áp dụng các phương pháp mới này trong phản ứng sulfonil hóa phenol chưa được chú ý đến.

Do đó, chúng tôi tiến hành khảo sát phản ứng sulfonil hóa các phenol *para*-trí hoán (các phenol mang nhóm thế ở vị trí *para*) bằng clorur benzensulfonil trong môi trường NaOH dưới sự chiếu xạ vi sóng [9] để khảo sát ảnh hưởng của các nhóm thế *para* đến độ phản ứng.

**R:**H 1F 2Cl 3Br 4I 5CN 6OMe 7Me 8**R:**H 9F 10Cl 11Br 12I 13CN 14OMe 15Me 16

### Sơ đồ 1. Các phenol và benzensulfonat aril tương ứng

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Hóa chất

4-Fluorophenol, 4-clorophenol, 4-bromophenol, 4-iodophenol, 4-cianophenol, 4-metoxiphenol, clorur benzensulfonil (Aldrich). Phenol, 4-metilphenol (Trung Quốc).

### 2.2. Thiết bị

Lò vi sóng chuyên dụng Discover, CEM.

### 2.3. Phương pháp xác định

Hiệu suất phản ứng được xác định bằng phương pháp sắc kí khí trên máy Agilent 6890N với đầu dò FID. Chương trình nhiệt: Nhiệt độ đầu 60 °C, tăng 25 °C/phút đến 190 °C, tăng 10 °C/phút đến 260 °C.

Cơ cấu các sản phẩm được xác định: - bằng phương pháp sắc kí khí ghép khối phổ trên máy Agilent 6190N; - phổ cộng hưởng từ hạt nhân <sup>1</sup>H-NMR trên máy Bruker 500 MHz.

Nhiệt độ nóng chảy trên máy Büchi Melting Point B-545.

## 2.4. Thực nghiệm tổng quát

### 2.4.1. Điều chế phenoxid natrium

Cân 1 mmol phenol **1** vào ống nghiệm chuyên dụng hoặc bình cầu, thêm 0,32 ml dung dịch NaOH 20 %, khuấy đều.

### 2.4.2. Điều chế benzensulfonat phenil

#### ❖ Bằng phương pháp nhiễu xạ vi sóng

Cân 1 mmol clorur benzensulfonil cho vào ống vi sóng chuyên dụng chứa dung dịch phenoxid natrium đã điều chế ở trên, tất cả được đặt vào lò vi sóng chuyên dụng. Thực hiện phản ứng theo các điều kiện khảo sát. Sau phản ứng hỗn hợp sản phẩm được trung hòa với dung dịch HCl 1 M, ly trích với dietil eter. Cô quay thu hồi dietil eter, cân. Ghi kết quả GC, tính hiệu suất.

#### ❖ Bằng phương pháp đun khuấy từ [3]

Cho 1 mmol clorur benzensulfonil vào bình cầu 25 ml chứa dung dịch phenoxid natrium đã điều chế ở trên. Phản ứng được thực hiện ở 70 °C trên một máy đun khuấy từ điều nhiệt với tốc độ khuấy là 500 vòng/phút. Sau phản ứng hỗn hợp sản phẩm được trung hòa với dung dịch HCl 1 M, ly trích với dietil eter. Cô quay thu hồi dietil eter, cân. Ghi kết quả GC, tính hiệu suất.

## 3. Kết quả và thảo luận

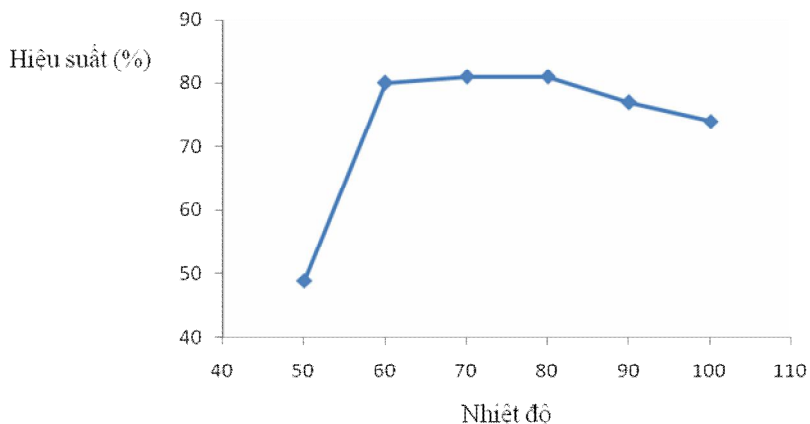
### 3.1. Điều chế benzensulfonat phenil **2** dưới sự chiếu xạ vi sóng

#### 3.1.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ chiếu xạ vi sóng trong phản ứng sulfonil hóa **1** bằng clorur benzensulfonil, giữ nguyên: - Tỷ lệ mol phenoxid natrium:clorur benzensulfonil là 1:1; - Thời gian chiếu xạ vi sóng là 10 phút. Kết quả được trình bày trong bảng 1. Nhiệt độ phản ứng khảo sát được thiết lập bằng cách cài đặt thông số nhiệt độ của lò vi sóng chuyên dụng.

**Bảng 1. Hiệu suất **2** theo nhiệt độ phản ứng**

| Nhiệt độ (°C)          | 50    | 60    | 70    | 80    | 90    | 100   |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| % GC                   | 75,14 | 92,42 | 98,99 | 99,80 | 89,43 | 85,49 |
| Hiệu suất <b>2</b> (%) | 49    | 80    | 81    | 81    | 77    | 74    |



**Đồ thị 1. Hiệu suất phản ứng ester hóa theo nhiệt độ**

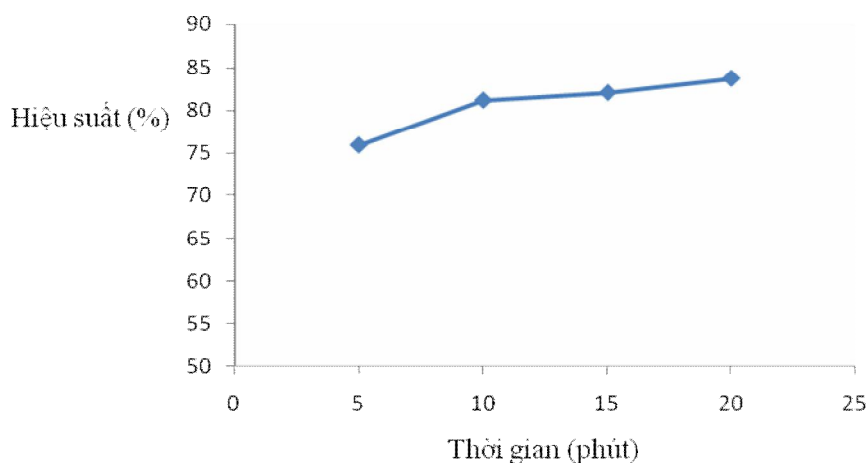
Kết quả bảng 1 cho thấy, khi tăng nhiệt độ từ 50 °C lên 60 °C, hiệu suất **2** tăng lên đáng kể, từ 48,6 % lên 80,3 %. Sau đó, hiệu suất tăng chậm, rồi giảm xuống. Do đó, chúng tôi chọn nhiệt độ 70 °C để khảo sát các yếu tố còn lại.

**3.1.2. Ảnh hưởng của thời gian chiếu xạ**

Để khảo sát ảnh hưởng của thời gian chiếu xạ vi sóng trong phản ứng ester hóa **1** bằng clorur benzensulfonil, giữ nguyên: - Tỷ lệ mol phenoxid natrium:clorur benzensulfonil là 1:1; - Nhiệt độ : 70 °C. Kết quả được trình bày trong bảng 2.

**Bảng 2. Hiệu suất **2** theo thời gian**

| Thời gian (phút)       | 5    | 10    | 15    | 20     |
|------------------------|------|-------|-------|--------|
| % GC                   | 85,4 | 98,99 | 99,52 | 100,00 |
| Hiệu suất <b>2</b> (%) | 76   | 81    | 82    | 84     |



**Đồ thị 2. Hiệu suất phản ứng sulfonil hóa theo thời gian**

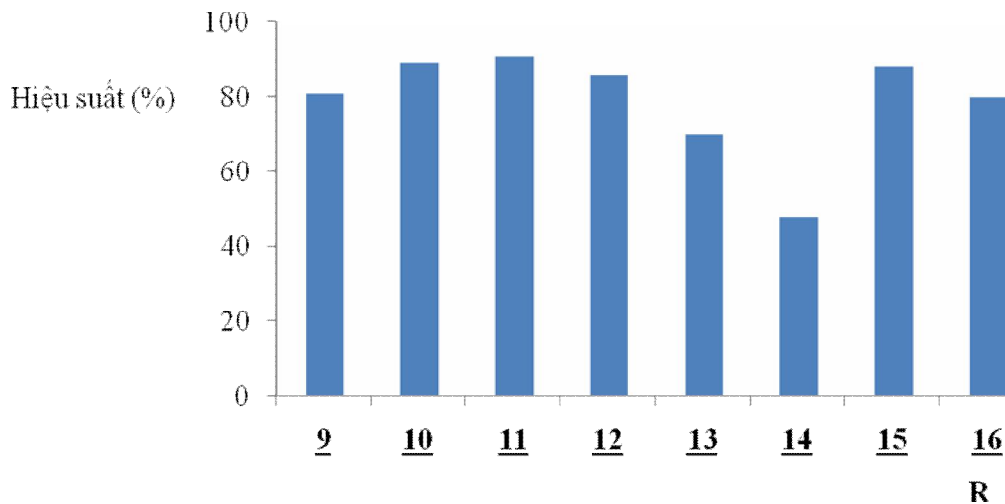
Kết quả khảo sát cho thấy, khi tăng thời gian chiếu xạ vi sóng, hiệu suất **9** tăng lên đáng kể. Chẳng hạn, khi tăng thời gian chiếu xạ từ 5 phút lên 10 phút, hiệu suất phản ứng tăng từ 76 % lên đến 81 %. Sau đó, sự tăng này chậm lại. Hiệu suất **9** chỉ tăng từ 81 % lên 84 % khi tăng thời gian chiếu xạ vi sóng lên 10 phút. Do đó, chúng tôi chọn thời gian để thực hiện phản ứng là 10 phút.

**3.2. Áp dụng điều kiện tối ưu của phản ứng sulfonil hóa **1** thành **9** lên các dẫn xuất phenol p-trí hoán khác**

Khi thay thế **1** bằng các phenol khác, kết quả về hiệu suất thu được ghi trong bảng 3.

**Bảng 3. Hiệu suất phản ứng theo bản chất nhóm thế para**

| Arensulfonat aril    | <b>9</b> | <b>10</b> | <b>11</b> | <b>12</b> | <b>13</b> | <b>14</b> | <b>15</b> | <b>16</b> |
|----------------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <b>R</b>             | H        | F         | Cl        | Br        | I         | CN        | OMe       | Me        |
| <b>% GC</b>          | 98,99    | 89,61     | 92,52     | 84,33     | 79,96     | 65,42     | 84,89     | 81,21     |
| <b>Hiệu suất (%)</b> | 81       | 89        | 91        | 86        | 70        | 48        | 88        | 80        |



**Đồ thị 3. Hiệu suất phản ứng sulfonil hóa theo bản chất nhóm thế para**

Như vậy, việc thay đổi các nhóm thế có ảnh hưởng đến độ phản ứng của các phenol p-trí hoán. Trong số các phenol sử dụng, hợp chất mang nhóm thế cho điện tử phản ứng dễ dàng hơn những hợp chất mang nhóm thế rút điện tử [10]. Việc này có thể giải thích do mật độ điện tử trên nguyên tử oxygen của phenoxid càng cao thì độ phản ứng càng cao. Do đó:

- Nhóm thế halogen (-F, -Cl, -Br, -I) có hiệu ứng cộng hưởng dương nhưng cũng có hiệu ứng cảm âm. Tính chung hai hiệu ứng độ phản ứng của các halogen sẽ khác nhau. Trong đó, p-clorophenol cho phản ứng tốt nhất trong các dẫn xuất halogen vì

hiệu ứng cộng hưởng dương lẫn át hiệu ứng cảm âm nên mật độ điện tử trên oxygen trong hợp chất này giàu hơn ở các dẫn xuất halogen khác.

- Nhóm thế -OMe có hiệu ứng cộng hưởng dương và hiệu ứng cảm âm, nhưng tính chung là cho điện tử mạnh, do đó phản ứng dễ dàng.
- Nhóm thế -CN có hai hiệu ứng điện tử đều âm nên mật độ điện tử trên O<sup>-</sup> ít nhất. Do đó, độ phản ứng thấp nhất.
- Nhóm thế -Me có hiệu ứng cảm dương nhưng ở vị trí *para* nên không mạnh nên khả năng phản ứng tương đương với phenol không mang nhóm thế.

Các kết quả trên phù hợp với [10].

### 3.3. So sánh hiệu suất phản ứng sulfonil hóa theo phương pháp kích hoạt

Thực hiện lại phản ứng đầu tiên ở điều kiện tối ưu tìm được ở trên, lần lượt thay đổi phương pháp kích hoạt. Kết quả được trình bày trong bảng 4.

**Bảng 4. Hiệu suất 9 theo các phương pháp kích hoạt khác nhau**

| Phương pháp kích hoạt | % GC  | Hiệu suất (%) |
|-----------------------|-------|---------------|
| Vi sóng               | 98,99 | 81            |
| Đun khuấy từ          | 60,26 | 54            |

Trong cùng thời gian phản ứng là 10 phút:

- Đun khuấy từ: hiệu suất phản ứng không cao.
- Chiếu xạ vi sóng: hỗn hợp phản ứng được làm nóng một cách trực tiếp, nhanh chóng nên đạt hiệu suất cao hơn phương pháp đun khuấy từ truyền thống.

### 3.4. Định danh sản phẩm

Cơ cấu của các sản phẩm 9 - 16 được xác định bởi phổ <sup>1</sup>H-NMR, GC-MS:

#### 9: Benzensulfonat phenil

Chất lỏng không màu.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ (ppm) 6,961-6,987 (dt, *J*=8, 1 Hz, 2H, Ar-H), 7,218-7,294 (m, 3H, Ar-H); 7,496-7,528 (td, *J*=8, 1.5 Hz, 2H, Ar-H), 7,619-7,671 (tt, *J*=7.5, 1 Hz, 1H, Ar-H), 7,818-7,837 (dd, *J*=7.5, 1 Hz, 2H, Ar-H).

MS: *m/z* = 234 (M<sup>+</sup>).

Số liệu phù hợp với [12].

#### 10: Benzensulfonat 4-fluorophenil

Tinh thể, màu trắng, nhiệt độ nóng chảy: 60-61,5 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO, 500 MHz): δ (ppm) 7,040-7,075 (tt, *J*=6.5, 4 Hz, 2H, Ar-H), 7,164-7,215 (tt, 8.5, 4 Hz, 2H, Ar-H), 7,640-7,671 (t, *J*=8 Hz, 2H, Ar-H), 7,783-7,814 (tt, *J*=8, 1.5 Hz, 1H, Ar-H), 7,844-7,863 (dd, *J*=6.5, 1.5 Hz, 2H, Ar-H).

MS: *m/z* = 252 (M<sup>+</sup>).

**11: Benzensulfonat 4-clorophenil**

Chất lỏng, màu vàng nhạt.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO, 500 MHz):  $\delta$  (ppm) 7,025-7,057 (dt,  $J=9$ , 2.5 Hz, 2H, Ar-H), 7,354-7,385 (dt,  $J=9$ , 2.5 Hz, 2H, Ar-H), 7,612-7,644 (tt,  $J=8$ , 2 Hz, 2H, Ar-H), 7,747-7,779 (tt,  $J=8$ , 1 Hz, 1H, Ar-H), 7,859-7,882 (dt,  $J=8$ , 1 Hz, 2H, Ar-H).

MS:  $m/z = 268$  ( $\text{M}^+$ ).

**12: Benzensulfonat 4-bromophenil**

Tinh thể, màu trắng, nhiệt độ nóng chảy: 44,5-45,5 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO, 500 MHz):  $\delta$  (ppm) 6,974-6,992 (d,  $J=9$  Hz, 2H, Ar-H), 7,535-7,552 (d,  $J=8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 7,638-7,669 (t,  $J=7.5$  Hz, 2H, Ar-H), 7,782-7,812 (t,  $J=7.5$  Hz, 1H, Ar-H), 7,855-7,870 (d,  $J=7.5$  Hz, 2H, Ar-H).

MS:  $m/z = 314$  ( $\text{M}^+$ ).

**13: Benzensulfonat 4-iodophenil**

Tinh thể, màu trắng, nhiệt độ nóng chảy: 52-53 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO, 500 MHz):  $\delta$  (ppm) 6,824-6,842 (d,  $J=8$  Hz, 2H, Ar-H), 7,645-7,676 (t,  $J=8$  Hz, 2H, Ar-H), 7,705-7,722 (d,  $J=8.5$  Hz, 2H, Ar-H), 7,793-7,823 (t,  $J=7.5$  Hz, 1H, Ar-H), 7,854-7,869 (d,  $J=7.5$  Hz, 2H, Ar-H).

MS:  $m/z = 360$  ( $\text{M}^+$ ).

**14: Benzensulfonat 4-cianophenil**

Tinh thể, màu trắng, nhiệt độ nóng chảy: 56-60 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO, 500 MHz):  $\delta$  (ppm) 7,246-7,274 (dt,  $J=7$ , 2.5 Hz, 2H, Ar-H), 7,661-7,693 (td,  $J=7$ , 2.5 Hz, 2H, Ar-H), 7,812-7,846 (tt,  $J=7.5$ , 1 Hz, 1H, Ar-H), 7,881-7,890 (t,  $J=2.5$  Hz, 2H, Ar-H), 7,899-7,909 (t,  $J=2.5$  Hz, 2H, Ar-H).

MS:  $m/z = 259$  ( $\text{M}^+$ ).

**15: Benzensulfonat 4-metoxiphenil**

Tinh thể, màu trắng, nhiệt độ nóng chảy: 48-50 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO, 500 MHz):  $\delta$  (ppm) 3.709 (s, 3H, OMe), 6,875-6,899 (dt,  $J=9$ , 2.5 Hz, 2H, Ar-H), 6,906-6,930 (dt,  $J=9$ , 2.5 Hz, 2H, Ar-H), 7,644-7,675 (tt,  $J=7.5$ , 1.5 Hz, 2H, Ar-H), 7,788-7,846 (m, 3H, Ar-H).

MS:  $m/z = 264$  ( $\text{M}^+$ ).

Số liệu phù hợp với [12,17].

**16: Benzensulfonat 4-metilphenil**

Tinh thể, màu trắng, nhiệt độ nóng chảy: 43-45 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO, 500 MHz):  $\delta$  (ppm) 2.186 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 6,837-6,853 (d,  $J=8$  Hz, 2H, Ar-H), 7,089-7,105 (d,  $J=8$  Hz, 2H, Ar-H), 7,606-7,637 (t,  $J=2.5$  Hz, 2H, Ar-H), 7,747-7,776 (t,  $J=2.5$  Hz, 1H, Ar-H), 7,806-7,821 (d,  $J=7.5$  Hz, 2H, Ar-H).

MS:  $m/z = 248 (M^+)$ .

Số liệu phù hợp với [17].

Dữ liệu phổ của các sản phẩm **10**, **11**, **12**, **13**, **14** chưa thấy đề cập trong các tài liệu có liên quan.

#### 4. Kết luận

Như vậy, phản ứng sulfonil hóa một số phenol *p*-trí hoán bằng clorur benzenesulfonil trong môi trường NaOH đã được thực hiện. Sự kích hoạt phản ứng dưới sự chiếu xạ vi sóng rút ngắn thời gian phản ứng so với phương pháp đun khuấy từ truyền thống. Nghiên cứu này cho thấy các nhóm thế *para* khác nhau có ảnh hưởng khác nhau trên độ phản ứng của các phenol *p*-trí hoán. Những nhóm thế cho điện tử tăng hoạt phản ứng, ngược lại những nhóm thế rút điện tử làm giảm hoạt phản ứng.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Ngọc Thạch, Lê Văn Thới (1983), “Chuyển vị arensulfonat aril theo Fries. 1-Điều chế arensulfonat aril”, *Thông báo Khoa học (phần Khoa học Tự nhiên) Trường Đại học Tổng hợp Tp HCM*, (4), tr. 23-31.
2. Lê Ngọc Thạch (2002), *Hóa học Hữu cơ (các nhóm định chức chính)*, Nxb Đại học Quốc gia TP HCM, tr. 322-323.
3. Boyapati M. Choudary, Naidu S. Chowdari, Mannepalli L. Kantam (2000), “Montmorillonite clay catalyzed tosylation of alcohols and selective monotosylation of diols with *p*-toluenesulfonic acid: An enviro-economic route”, *Tetrahedron*, 56(37), pp. 7291-7298.
4. R. Fazaeli, S. Tangestaninejad, H. Aliyan (2006), “Solvent-free and selective tosylation of alcohols and phenols with *p*-toluenesulfonyl chloride by heteropolyacids as highly efficient catalysts”, *Can. J. Chem.*, 84(5), pp. 812-818.
5. Brian S. Furniss, Antony J. Hannaford, Peter W. G. Smith, Austin R. Tatchell (1989), *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, pp. 886-887.
6. Stephen L. Gwaltney, Hovis M. Imade, Kenneth J. Barr, Qun Li (2001), “Novel sulfonate analogues of combretastatin A-4: potent antimitotic agents”, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 11, pp. 871-874.
7. J. Hartung, S. Hünig, R. Kneuer, M. Schwarz, H. Wenner (1997), “1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) - an efficient reagent in the synthesis of alkyl tosylates or sulfenates”, *Synthesis*, pp. 1433-1438.
8. G. W. Kabalka, M. Varma, P. C. Srivastava, F. F. Knapp (1986), “The tosylation of alcohols”, *J. Org. Chem.*, 51(12), pp. 2386-2388.
9. C. Oliver Kappe, Doris Dallinger, S. Shaun Murphree (2009), *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists: Strategies, Instruments, and Protocols*, Wiley-VCH, Weinheim, (4).



10. G. A. Meshram, Vishvanath D. Patil (2009), "A simple and efficient method for sulfonylation of amines, alcohols and phenols with cupric oxide under mild conditions", *Tetrahedron Letters*, 50(10,11), pp. 1117–1121.
11. M. S. Mitchell (1996) , *Biological Interaction of Sulfur Compounds*, CRC Press, Florida.
12. Bassam S. Nader, Chester E. Pawloski, Cynthia L. Powell, Colleen F. O'Brien, Mark P. Arrington (1995), "Synthesis and preliminary evaluation of aryl arenesulfonate esters as potential intermediate temperature fluids", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34(3), pp. 981-986.
13. S. Oaie, T. Okuyama (1992), *Organic Sulfur Chemistry: Biochemical Aspects*, CRC Press, Florida.
14. Khanitha Pudhom, Tirayut Vilaivan (1999), "Synthesis of aryl esters of protected amino acids from aryl sulfonates", *Tetrahedron Letters*, 40(32), 5939-5942.
15. a) V. C. Sekera, C. S. Marvel (1955), *Organic Synthesis Col.*, Wiley, New York, Vol. 3, pp. 366-367 ; b) L. F. Fieser, M. Fieser (1967), *Reagent for Organic Synthesis*, Wiley, New York, Vol 1., pp. 1179-1184; c) J. March (1992), *Advanced Organic Chemistry*, 4th ed., Wiley, New York, pp. 352-354.
16. H. Sharghi, Z. Shahsavari Fard (2005), "Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MeSO<sub>3</sub>H (AMA) - a useful system for direct sulfonylation of phenols with *p*-toluenesulfonic acid", *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2(1), pp. 47-53.
17. Zhen-Yu Tang, Qiao-Sheng Hu (2004), "Room temperature Ni(0)-catalyzed cross coupling reactions of aryl arenesulfonates with arylboronic acids", *J. Am. Chem. Soc.*, 126, pp. 3058-3059.
18. Pietro Tundo, Alvise Perosa, Fulvio Zecchini (2007), *Methods and Reagents for Green Chemistry*, Wiley-Interscience, John Wiley & Son, Inc..
19. Yoshihiro Yoshida, Yoshiko Sakakura, Naoya Aso, Shin Okada, Yoo Tanabe (1999), "Practical and efficient methods for sulfonylation of alcohols using Ts(Ms)Cl/Et<sub>3</sub>N and catalytic Me<sub>3</sub>N.HCl as combined base: Promising alternative to traditional pyridine", *Tetrahedron*, 55(8), pp. 2183-2192.