

**З.З. Агамалиев, В.М. Аббасов, Ч.К. Расулов, И.Г. Назаров, Н.Ш. Рзаева,
М.В. Нагиева**

Заур Забил оглы Агамалиев, Вагиф Магеррам оглы Аббасов, Чингиз Князь
оглы Расулов*, Играр Гейрат оглы Назаров, Нигяр Шикар кызы Рзаева,
Мехрибан Видади кызы Нагиева

*Институт нефтехимических процессов им. академика Ю.Г. Мамедалиева
НАН Азербайджана, AZ1025, Азербайджанская Республика, г. Баку, пр.
Ходжалы 30*

E-mail: rchk49@mail.ru *

Тел.: +994503293100

СИНТЕЗ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ
МЕТИЛЦИКЛОАЛКИЛФЕНОЛОВ И НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ
РЕАКЦИИ АМИНОМЕТИЛИРОВАНИЯ ИХ
АМИНОЭТИЛНОНИЛИМИДАЗОЛИНОМ

Приведены результаты циклоалкилирования фенола 1-метилциклопентеном, 1(3)-метилциклогексенами в присутствии катализатора фенолята алюминия и влияния различных параметров на выход целевого продукта. Температуру реакции варьировали в интервале от 220 до 280 °С, время реакции от 1 до 7 ч, мольное соотношение фенола к циклену от 1:1 до 1:3 моль/моль, количество катализатора от 10 до 25%. Выявлено, что для получения максимального выхода 2,6-ди[1(3)-метилциклоалкил] фенолов необходимы следующие условия: температура 260-280 °С, продолжительность реакции 5-6 ч, мольное соотношение фенола к 1(3)-метилциклоалкену 1:2 моль/моль и количество катализатора 20% в расчете на взятый фенол. При этом выход целевых продуктов - 2,6-ди-(1(3)-метилциклоалкил)фенолов составляет 44,3-47,1% на взятый фенол, селективность 67,4-71,2% по целевому продукту. Хроматографические исследования продуктов реакции циклоалкилирования фенола 1(3)-метилциклоалкенами в присутствии катализатора фенолята алюминия показали, что в алкилате в основном содержатся 2,6-дициклоалкилзамещенные фенолы (87,4-92,3%). После ректификации алкилата при низком давлении (20 мм рт.ст.) целевые продукты получали с чистотой 96,7-98,1%, определены их физико-химические характеристики. Полученные 2,6-ди(1(3)-метилциклоалкил)фенолы подвергали аминометилированию формальдегидом и аминоэтилнонилимидазолином в соотношении 1:2:2.

Получены основания Манниха с выходом 65,7-71,7% от теории. Определены физико-химические показатели синтезированных 4-гидрокси-3,5-ди(1(3)-метилциклоалкил)бензиламиноэтилнонилимидазолинов.

Ключевые слова: фенол, метилциклоалкен, фенолят алюминия, пространственно-затрудненные фенолы, аминоэтилнонилимидазолин, формальдегид.

Z.Z. Aghamaliyev, V.M. Abbasov, Ch.K. Rasulov, I.G. Nazarov, N.Sh. Rzaeva, M.V. Naghiyeva

Zaur Z. Aghamaliyev, Vagif M. Abbasov, Chingiz K. Rasulov*, Igrar G. Nazarov, Nigar S. Rzaeva, Mehriban V. Naghiyeva *Academician Y.H.Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes of NAS of Azerbaijan, AZ1025, Azerbaijan Republic, Baku, 30 Khojaly aven.*

E-mail: rchk49@mail.ru*

Tel.: +994503293100

SYNTHESIS OF SPATIALLY-HINDERED METHYLCYCLOALKYLPHENOLS AND SOME PECULIARITIES OF THEIR AMINOMETHYLATION REACTIONS BY AMINOETHYLNONYLIMIDAZOLINE

The paper deals with the results of cycloalkylation of phenol with 1-methylcyclopentene, 1(3)-methylcyclohexene in the presence of aluminum phenolate catalyst and influence of various parameters on the yield of the target product. The reaction temperature was varied from 220 to 280 °C, the reaction time - from 1 to 7 h, molar ratio of phenol to cyclene – from 1:1 to 1:3 mol/mol, the catalyst amount – from 10 to 25%. Maximum yield of 2,6-di(1(3)-methylcycloalkyl)phenols is obtained under the following conditions: temperature - 260-280 °C, duration - 5-6 h, molar ratio of phenol to 1(3)-methylcycloalkene - 1:2 mol/mol and the catalyst amount is 20% based on taken phenol. Simultaneously, the yield of the target products - 2,6-di(1(3)-methylcycloalkyl)phenols is 44.3-47.1% per taken phenol, the selectivity is 67.4-71.2% on the target product. As a result of the chromatographic studies of the products of phenol cycloalkylation with 1(3)-methylcycloalkenes in the presence of aluminum phenolate catalyst it became clear that the alkylate mainly contains 2,6-dicycloalkyl-substituted phenols (87.4-92.3%). After rectification of the alkylate at low pressure (20 mm Hg), the target products were obtained with a purity of 96.7-98.1% and their physico-chemical properties were determined. The resulting 2,6-di-(1(3)-methylcycloalkyl)phenols were aminomethylated by formaldehyde and aminoethylonylimidazoline at the ratio of 1:2:2.

From theoretical point of view, Mannich bases were obtained with yield of 65.7-71.7% by the interaction of 2,6-di-[1(3)-methylcycloalkyl]phenols with formaldehyde and aminoethylonyl imidazoline. Physico-chemical properties of synthesized 4-hydroxy-3,5-di-(1(3)-methylcycloalkyl)benzylaminoethylonylimidazolines were determined.

Key words: phenol, methylcycloalkene, alumina phenolate, spatially-hindered phenols, aminoethylonylimidazoline, formaldehyde.

ВВЕДЕНИЕ

Способность ряда органических соединений разлагать органические гидроперекиси без образования свободных радикалов является несомненной предпосылкой того, что они могут быть использованы в смеси с ингибиторами свободных радикалов как термостабилизаторы для полиолефинов, антиоксидантов смазочных масел и топлив. К этому классу антиоксидантов относятся производные пространственно-затрудненных фенолов, содержащие в структуре различные фрагменты [1-15].

Таким образом, пространственно-затрудненные фенолы, имеющие в структуре аминные фрагменты, предотвращают процесс «вырожденного разветвления» цепи окисления полимера и в значительной степени усиливают действие антиоксидантов фенольного типа.

Представленная работа посвящена синтезу пространственно-затрудненных циклоалкилфенолов и получению на их основе аминометилированных производных оснований Манниха.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез имидазолиновых производных пространственно-затрудненных фенолов осуществляли в двух стадиях.

I стадия – *о,о*-циклоалкилирование фенола 1(3)-метилциклоалкенами

В качестве исходного сырья были использованы фенол, 1-метилциклопентен, 1-метилциклогексен и 3-метилциклогексен.

Фенол (Ф) использовали реактивный, который перед опытом предварительно перегоняли.

1-Метилциклопентен (1-МЦП) получали изомеризацией циклогексена, получаемого дегидратацией циклогексанола: темп.кип. 75 °С; n_D^{20} 1,4347; ρ_4^{20} 0,7782; м.м. 82.

1-Метилциклогексен (1-МЦГ) получали путем конденсации изопрена с этиленом по Дильсу-Альдеру: темп.кип. 109-111 °С; n_D^{20} 1,4500; ρ_4^{20} 0,8200; м.м. 96.

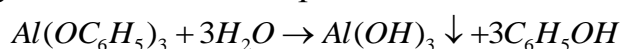
3-Метилциклогексен (3-МЦГ) получали взаимодействием пиперилена с этиленом по Дильсу-Альдеру: темп.кип. 102-103 °С; n_D^{20} 1,4460; ρ_4^{20} 0,8120; т.к. 96.

В качестве катализатора использовали фенолят алюминия. *о,о*-Циклоалкилирование фенола проводили во вращающемся автоклаве объемом 1,0 л. В подготовленный чистый автоклав загружали свежеперегнанный фенол и алюминий в нужном соотношении. Реакцию проводили в атмосфере азота при условиях: температура 180 °С, продолжительность реакции 4 ч. После чего охлаждали автоклав, добавляли в рассчитанном количестве

метилциклен и в атмосфере азота осуществляли реакции циклоалкилирования.

По окончании эксперимента охлаждали автоклав, выгружали продукты реакции и разрушали катализатор фенолята алюминия. Разложение катализатора после проведения процесса алкилирования можно проводить щелочью или водой. Кислоту нельзя применять не только вследствие коррозии, но и из-за сильной изомеризации *o*-производных в *n*-производные, а также из-за возможного dealкилирования циклоалкилфенолов при дальнейшей переработке. Применение щелочи для разложения катализатора связано с образованием фенольных сточных вод, которые затем необходимо подвергать тщательной очистке.

Нами для разрушения катализатора была использована вода.



Образующийся гидрат окиси алюминия выпадает в виде мелкого осадка и фильтрацией разделяется от алкилата. Затем алкилат подвергли атмосферно-вакуумной ректификации: при этом сначала при атмосферном давлении выделяли непрореагировавшие циклоолефины, а затем под вакуумом – непрореагировавший фенол и продукты реакции.

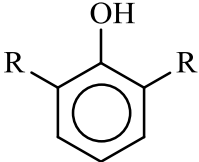
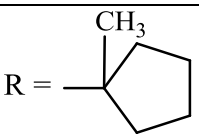
II стадия – аминометилирование 2,6-ди(1(3)-метилциклоалкил)фенолов формальдегидом и аминоэтилнонилимидазолином.

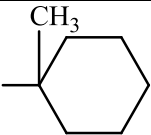
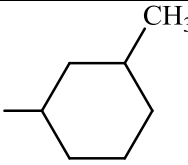
В качестве исходного сырья использованы 2,6-ди(1(3)-метилциклоалкил)фенолы, формальдегид и аминоэтилнонилимидазолин.

Физико-химические характеристики 2,6-диметилциклоалкилфенолов даются в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические показатели 2,6-ди(1(3)-метилциклоалкил)фенолов
Table 1. Physico-chemical properties of 2,6-di[1(3)-methylcycloalkyl]phenols

	Темп. кипения при 20 мм рт.ст., °C	n_D^{20}	ρ_4^{40}	М. м.	Вычислено, %	
					Найдено, %	
					С	Н
	218-221	1,5453	1,0030	258	$\frac{83,3}{83,7}$	$\frac{10,1}{9,7}$

	232-235	1,5460	1,0046	286	$\frac{83,9}{83,6}$	$\frac{10,5}{10,4}$
	224-226	1,5455	1,0040	286	$\frac{83,9}{83,5}$	$\frac{10,5}{10,1}$

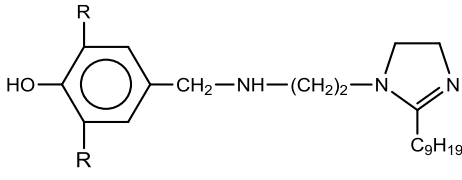

N-[4-Гидрокси-3,5-ди(1(3)-метилциклоалкил)бензиламиноэтил]нонил-имидазолины получали взаимодействием 2,6-диметилциклоалкилфенолов с формальдегидом и амином в соотношении 1:2:2.

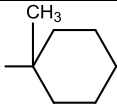
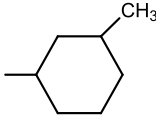
В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и термометром, загружали 64,5 г 2,6-ди(1-метилциклопентил) фенола, 60.0 г аминоэтилнонилимидазолина, 64,5 г бензола, при перемешивании при 40 °С из капельной воронки добавляли 25,0 г 30%-ного раствора формальдегида, реакционную смесь выдерживали в течение 1 ч. Затем температуру постепенно поднимали до 80 °С и выдерживали еще 2 ч при постоянном перемешивании, после чего промывают водой для удаления не вступившего в реакцию формальдегида. Выход целевого продукта составляет 66,3% от теории. Синтез N-[4-гидрокси-3,5-ди(1-метилциклогексил) бензиламиноэтил]нонилимидазолина и N-[4-гидрокси-3,5-ди(3-метилциклогексил)бензиламиноэтил]нонилимидазолина проводили по аналогичной методике с выходами 71,7 и 65,7 соответственно. Характеристики целевых продуктов приведены в табл.2.

Таблица 2

Физико-химические показатели N-[4-гидрокси-3,5-ди(1(3)-метилциклоалкил)бензиламиноэтил]нонилимидазолинов

Table 2. Physico-chemical properties of N-[4-hydroxy-3,5-di (1(3)-methylcycloalkyl)benzylaminoethyl]nonylimidazolines

	Темп. кипения при 5 мм рт.ст., °С	n_D^{20}	ρ_4^{40}	М.м.	Вычислено, %		
					Найдено, %		
					С	Н	Н
R =  $C_{33}H_{54}N_3O$	220-224	1,6753	1,133	509	$\frac{77,8}{77,3}$	$\frac{13,9}{13,5}$	$\frac{8,3}{7,8}$

 <chem>C35H59N3O</chem>	228-233	1,7605	1,186	537	$\frac{78,2}{78,0}$	$\frac{11,0}{10,5}$	$\frac{7,8}{7,3}$
 <chem>C35H59N3O</chem>	226-230	1,7128	1,164	537	$\frac{78,2}{77,6}$	$\frac{11,0}{10,7}$	$\frac{7,8}{7,2}$

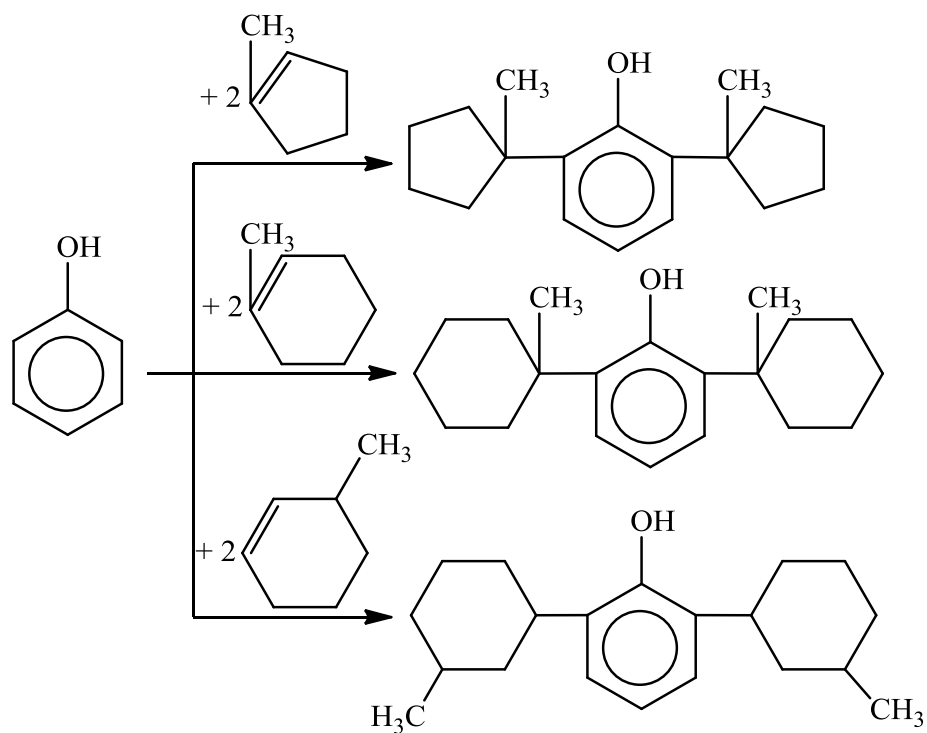
Аминосоединения очищали от циклоалкилфенола переводом их в солянокислую соль. Далее водный раствор солянокислой соли амина обрабатывали концентрированным раствором NH_4OH и выделяли свободные аминосоединения. Полученный амин отделяют от воды экстракцией бензолом. После отгонки бензола остаток подвергают ректификации под вакуумом, определяли его физико-химические характеристики и чистоту полученных продуктов. Состав и структуру продуктов определяли с помощью хроматографического и спектрального анализов.

Хроматографический анализ 2,6-ди(циклоалкил)фенолов осуществляли на хроматографе ЛХМ-72 с детектором по теплопроводности. Длина колонки – 2 м, твердый носитель – хроматон – N-AW-DMC, промытый кислотой и силанизированный диметилхлорсиланом, фракция $0,2 \pm 0,25$ мм. Неподвижная фаза – 5%-ный метилсилоксановый эластомер SE-30. Начальная температура колонки 50°C , конечная – 280°C , скорость программирования – 10°C в мин, скорость газоносителя геля – 50 мл/мин, температура испарителя – 355°C , температура детектора – 300°C , скорость диаграммной ленты – 60 мм/ч. Для расчета использовали метод внутренней нормализации, основанный на приведении к 100% суммы площадей пиков.

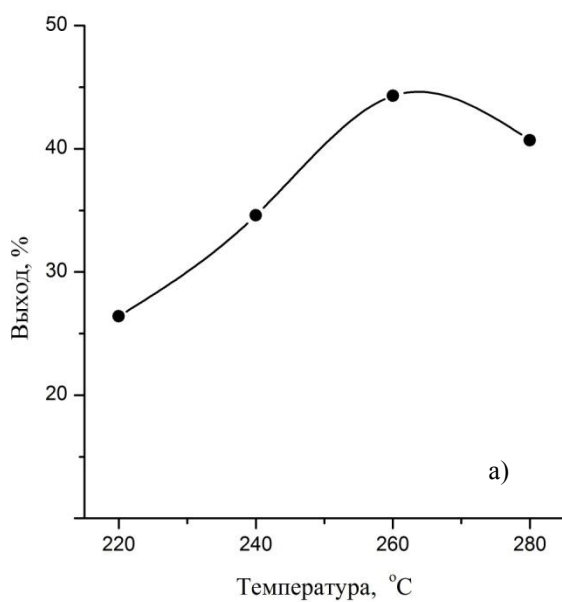
Структуру синтезированных продуктов определяли методом ИК и ^1H ЯМР спектроскопии. ИК-спектры образцов регистрировали на ИК Фурье спектрометре ALPHA (фирма BRUKER, Германия) в диапазоне волновых чисел $600\text{-}4000\text{ см}^{-1}$. Спектры ^1H ЯМР снимали на приборе «Bruker-300» (Германия) при комнатной температуре CCl_4 с внутренним стандартом – тетраметилсилоксаном.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

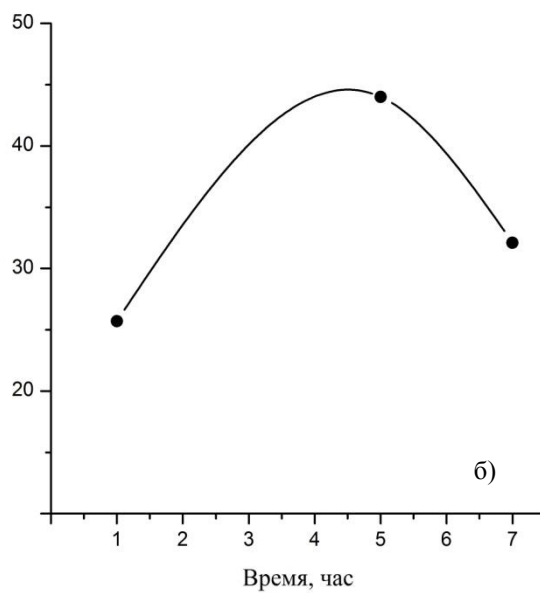
Нами осуществлены исследования реакции *o,o*-циклоалкилирования фенола 1-метилциклопентеном, 1-метилциклогексеном и 3-метилциклогексеном в присутствии катализатора фенолята алюминия, с целью получения 2,6-дициклоалкилзамещенных фенолов.



На рисунке 1 даются для примера кривые зависимости выхода 2,6-ди(1-метилциклопентил) фенола от температуры, продолжительности опыта, мольного соотношения исходных компонентов и количества катализатора.



(τ - 5 ч; Φ :1-МЦП = 1:2; Кат. - 20%)



(t - 260 °C; Φ :1-МЦП = 1:2; Кат. - 20%)

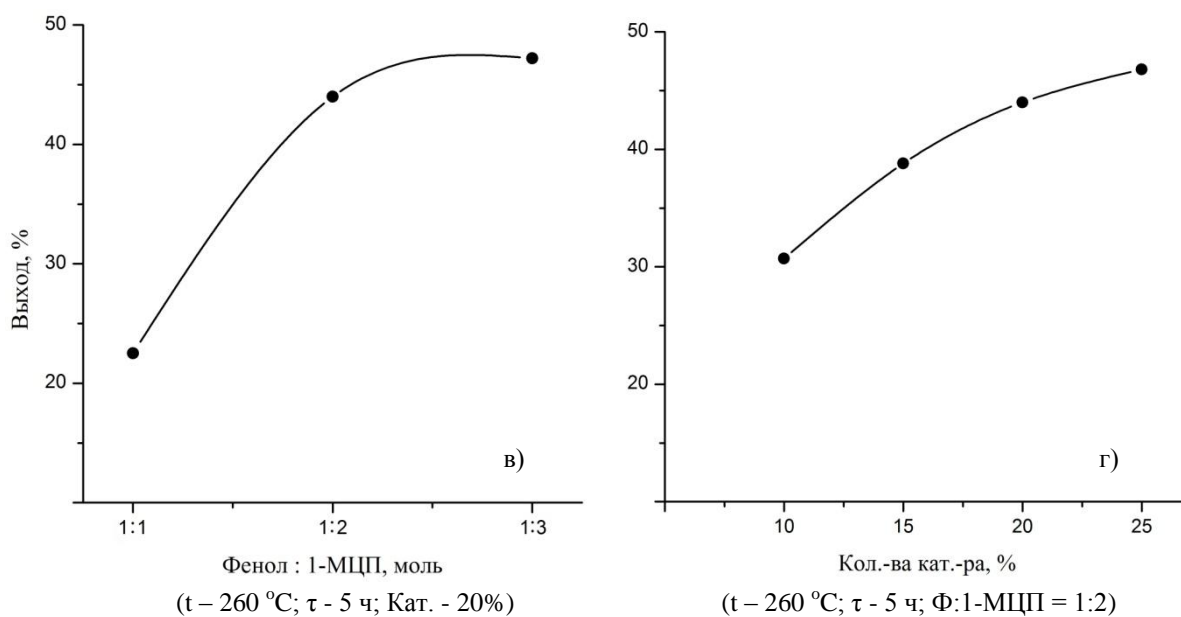


Рис.1. Зависимость выхода 2,6-ди(1-метилциклопентил) фенола от температуры (а), продолжительности (б), мольного соотношения исходных компонентов (в) и количества катализатора (г)

Fig.1. Dependence of the yield of 2,6-di(1-methylcyclopentyl) phenol on temperature (a), duration (b), molar ratio of initial components (c) and the catalyst amount (d)

Как видно из рисунка 1а, максимальный выход 2,6-ди(1-метилциклопентил)фенола – 44,3 % от теории на взятый фенол получается при температуре реакции 260 °С. При температурах 220-240°С выход целевого продукта составляет всего лишь 26,4-34,6 % соответственно.

Увеличение времени реакции от 1 ч до 5 ч приводит к повышению выхода целевого продукта от 25,7 до 44,3 %; дальнейшее увеличение продолжительности опыта не способствует подъему выхода целевого продукта реакции, так как при нахождении исходных компонентов в зоне реакции 7 ч выход уменьшается до 37,3 %. С увеличением времени реакции наблюдается увеличение концентрации исходного фенола, что отражается на выходе целевого продукта и подтверждает мнение о dealкилировании при длительном пребывании в зоне реакции при высоких температурах.

Результаты экспериментов показывают, что мольное отношение фенола к 1-МЦП-у 1:2 моль/моль являлось оптимальным. Как видно из рис. 1в, с увеличением концентрации 1-МЦП-а в исходной смеси увеличивается количество 2,6-ди(1-метилциклопентил)фенола в алкилате до 47,2 %. Однако надо отметить, что с увеличением концентрации исходного циклена уменьшается селективность процесса за счет образования других изомеров

циклоалкилфенолов.

Рисуночные материалы свидетельствуют о том, что количество катализатора фенолята алюминия в реакциях *o,o*-циклоалкилирования играет также определяющую роль. Из рис. 1г видно, что при количестве катализатора 20 % выход целевого продукта является оптимальным – 44.3 %.

На основании вышеуказанного можно заключить, что для получения максимального выхода 2,6-ди(1-метилциклопентил)фенола необходимы следующие условия: температура реакции 260 °С, продолжительность 5 ч, мольное отношение фенола к 1-МЦП-у 1:2 моль/моль и количество катализатора 20 % в расчете на взятый фенол. При этом выход целевого продукта составляет 44,3 %.

После выделения 2,6-ди(1-метилциклопентил)фенола ректификацией при низком давлении (20 мм рт.ст.) определены его химическое строение и физико-химические показатели.

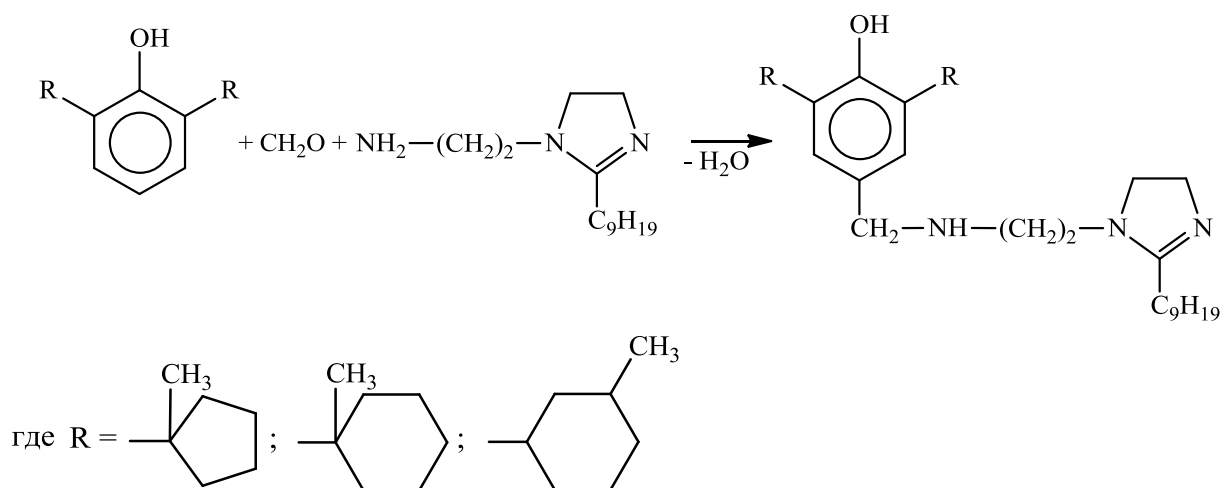
В ИК спектре наблюдаются следующие области поглощения: пятичленный цикл (валентное колебание CH_2 группы) характеризуется полосами поглощения в области 2920, 2850 и 1440 см^{-1} ; ОН группа 1506, 1595-1600 см^{-1} и 3100-3500 см^{-1} ; 1450 и 1610 см^{-1} $\text{C}=\text{C}$ связь ароматического ядра, 1380 см^{-1} $\text{C}-\text{H}$ связи CH_3 групп.

В ^1H ЯМР спектре соединения сигналов насыщенных циклических структур проявились в области химического сдвига $\delta=1,35-1,6$ м.д., сигналы CH_3 группы при $\delta=0,95$ м.д. Сигналы протонов ароматического ядра проявились при $\delta=6,5-7,1$ м.д., а в гидроксильной группе, связанной с ароматическим кольцом при $\delta=6,15$ м.д.

Аналогичным образом осуществлена реакция *o,o*-циклоалкилирования фенола 1- и 3-метилциклогексенами. Установлено, что при температуре 270-280 °С, продолжительности 6 ч, мольном соотношении фенола к 1(3)-метилциклогексенам 1:2 моль/моль и количестве катализатора 20 % в расчете на взятый фенол выход целевых продуктов – 2,6-ди(1(3)-метилциклогексил) фенолов составляет 46.3-47.1 % от теории на взятый фенол.

ИК и ^1H ЯМР спектры 2,6-ди[1(3)-метилциклогексил] фенолов аналогичны спектрам 2,6-ди(1-метилциклопентил)фенола, однако в спектрах ИК циклогексановое кольцо охарактеризовано полосами валентных колебаний, связей $\text{C}-\text{H}$ при 2920 и 2850 см^{-1} , а также полосами при 1108, 1345 см^{-1} , характеризующими деформационные колебания группы CH_2 в цикле.

Аминометилирование 2,6-ди(1(3)-метилциклоалкил)фенолов с формальдегидом и аминоэтилнонилимидазолином осуществляли по вышеуказанной методике.



ИК спектр N-[4-Гидрокси-3,5-ди(1(3)-метилциклоалкил)бензиламиноэтил]нонимидазолина идентичен спектру 1-метилциклопентена, однако NH- группа наблюдается в области 3050 см^{-1} , $\text{C}=\text{N}$ $920, 976\text{ см}^{-1}$, $\text{C}-\text{N}$ $1094, 1100, 1120, 1300\text{ см}^{-1}$.

В ^1H ЯМР спектре N-[4-Гидрокси-3,5-ди(1(3)-метилциклоалкил)бензиламиноэтил]нонимидазолина в отличие от 1-метилциклопентена, резонансный сигнал при $\delta=3.60$ м.д. соответствует протону NH-группы, сигналы $\delta=4,75$ м.д. протонам CH_2 - радикала.

ИК и ^1H ЯМР спектры N-[4-гидрокси-3,5-ди(3-метилциклогексил)бензиламиноэтил]нонимидазолина идентичны спектрам N-[4-Гидрокси-3,5-ди(1(3)-метилциклоалкил)бензиламиноэтил]нонимидазолина. Физико-химические характеристики синтезированных имидазолинов приведены в табл.2.

ВЫВОДЫ

1. Циклоалкилированием фенола в присутствии катализатора фенолята алюминия 1(3)-метилциклоалкенами получены 2,6-ди(1(3)-метилциклоалкил)фенолы с выходом 44,3-47,1% на взятый фенол, селективностью 67,4-71,2% по целевому продукту.

2. Аминометелированием 2,6-ди-(1(3)-метилциклоалкил)фенолов с формальдегидом и аминоэтилнонимидазолином получены основания Манниха с выходом 65,7-71,7% от теории.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Нугуманова Г.Н.** Синтез пространственно-затрудненных фенольных соединений на основе индола и его производных. *ЖОХ*. 2007. Т.43. №12, С.1796-1801.
2. **Чукичева И.Ю., Стерихин Л.В., Кучин А.В.** Молекулярная тандемная

перегруппировка при алкилировании фенола камфеном. *ЖОХ*. 2008. Т.44. №1. С.69-73.

3. **Зиятдинова Г.К., Будников К.К.** Природные фенольные антиоксиданты. *Успехи химии*. 2015. Т.84. №8. С.1258-1276.
4. **Расулов Ч.К., Агамалиев З.З., Назаров И.Г., Мехтизаде Р.А.** Алкилирование пара-кезола циклодимерами изопрена в присутствии фосфорсодержащего цеолита. *Мир нефтепродуктов*. 2017. №9. С.16-19.
5. **Mirzayev V.H.** Some Peculiarities of alkylation Reactions of phenol with C₄-fraction dimerization products of pyrolysis process. *Elixir Appl. Chem.* 2017. 109. P.47926-47928.
6. **Меджидов Э.А., Чалышкан М.М., Багирзаде Р.З., Расулов Ч.К.** Синтез 2-гидрокси-5- арилалкилацетофенона на основе продукта взаимодействия фенола с компонентами фракции 130-190⁰С продуктов пиролиза бензина. *Химия и химическая технология*. 2017. Вып.60. №7. С. 57-65.
7. **Tan-feng Tsai, Fey-long Wang.** Ortho-alkylation of phenol derivatives with methanol over magnesium oxide catalysts. *Catalysis Letters*. 2001.Vol. 73, № 2, P.167.
8. **Jean Jacques Vanden Eynde, Isabelle Maillieux.** Quaternary ammonium salt-assisted organic reactions in water: alkylation of phenols. *Synthetic Communications: An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry* 2001. Vol. 31, P. 1-7.
9. **Biju M.Devassy, G.V.Shanbhag, F.Lefebvre.** Alkylation of p-crezol with tert-butanol catalyzed by heteropoly acid supported on zirconia catalyst. *Catalysis Today*, 2004, Vol.97, №4, P.291-295.
10. **Postnova M.V., Koshel S.G., Lebedeva N.V., Kuznetsova E.A., Koshel G.N.** Synthesis of cyclohexyl phenols. *Russian journal of Organic Chemistry*, 2003, Vol.39, №10, P.1415-1417.
11. **Cyril T.Oconnor, Gillian Moon, Walter Böhringer.** Alkylation of phenol and m-cresol over zeolites. *Collect. Chem. Commun.* 2003, №68, P.1949-1968.
12. **Aditi R.Gandhe, Julio B.Fernandes.** Methylation of phenol over Degussa P25TiO₂. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, Vol.226, P.171-177.
13. **Ganapati D. Yadav, Nirav S. Doshi.** Alkylation of phenol with methyl-tert-butyl ether and tert-butanol over solid acids: efficacies of clay-based catalysts. *Applied Catalysis*.2002, Vol.236, P.129-147.
14. **Ronald Grigg, Ngampong Kongkathip, Boonsong Kongkatip, Suwaporn Luangkamin and H.Ali Dondas.** Palladium catalysed reaction of allene with phenols phenoxymethyl-1,3-dienes and their further reactions. *Tetrahedron*, 2011, Vol.57, P.7965-7978.

15. **Abdol R. Hajipour, Hirbod Karimi.** Zirconium phosphate nanoparticles as remarkable solid acid catalyst for selective solvent-free alkylation of phenol. *Chinese journal of Catalysis*, 2014, Vol.35, P.1136-1147.

REFERENCES

1. **Nugumanova G.N.** Synthesis of Spatially-hindered Phenol Compounds on the Basis of Indole and its Derivatives. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2007. Vol. 43. №12. P.1796-1801.
2. **Chukicheva I.Yu., Sterikhin L.V., Kuchin A.V.** Molecular Tandem Rearrangement in Alkylation of Phenol by Camphene. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2008. Vol.44. №1. P.69-73
3. **Ziyatdinova G.K., Budnikov K.K.** Natural Phenol Antioxidants. *Uspekhi khimii*. 2015. Vol.84. №8. P.1258-1276.
4. **Rasulov Ch.K., Aghamaliyev Z.Z., Nazarov I.G., Mehdizadeh R.A.** Alkylation of Para-cresol by Cyclodimers of Isoprene in the Presence of Phosphor-containing Zeolite. *World of Oil products*. 2017. №9. P.16-19.
5. **Mirzayev V.H.** Some Peculiarities of Alkylation Reactions of Phenol with C₄-fraction Dimerization Products of Pyrolysis Process. *Elixir Appl. Chem.* 2017. 109. P.47926-47928.
6. **Majidov E.A., Chalyshkan M.M., Bagirzade R.Z., Rasulov Ch.K.** Synthesis of 2-hidroxy-5-arylalkylacetofenone on the basis of product of phenol reaction with the components of fraction 130-190⁰C pirolysis products. *Chemistry and chemical technology*. 2017. Vol.60. №7. P.57-65.
7. **Tan-feng Tsai, Fey-long Wang.** Ortho-alkylation of phenol derivatives with methanol over magnesium oxide catalysts. *Catalysis Letters*. 2001.Vol. 73, № 2, P.167.
8. **Jean Jacques Vanden Eynde, Isabelle Mailloux.** Quaternary ammonium salt-assisted organic reactions in water: alkylation of phenols. *Synthetic Communications: An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry* 2001. Vol. 31, P. 1-7.
9. **Biju M.Devassy, G.V.Shanbhag, F.Lefebvre.** Alkylation of p-cresol with tert-butanol catalyzed by heteropoly acid supported on zirconia catalyst. *Catalysis Today*, 2004, Vol.97, №4, P.291-295.
10. **Postnova M.V., Koshel S.G., Lebedeva N.V., Kuznetsova E.A., Koshel G.N.** Synthesis of cyclohexyl phenols. *Russian journal of Organic Chemistry*, 2003, Vol.39, №10, P.1415-1417.
11. **Cyril T.Oconnor, Gillian Moon, Walter Böhringer.** Alkylation of phenol and m-cresol over zeolites. *Collect. Chem. Commun.* 2003, №68, P.1949-1968.
12. **Aditi R.Gandhe, Julio B.Fernandes.** Methylation of phenol over Degussa

P25TiO₂. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005, Vol.226, P.171-177.

13. **Ganapati D. Yadav, Nirav S. Doshi.** Alkylation of phenol with methyl-*tert*-butyl ether and *tert*-butanol over solid acids: efficacies of clay-based catalysts. Applied Catalysis.2002, Vol.236, P.129–147.
14. **Ronald Grigg, Ngampong Kongkathip, Boonsong Kongkatip, Suwaporn Luangkamin and H.Ali Dondas.** Palladium catalysed reaction of allene with phenols phenoxymethyl-1,3-dienes and their further reactions. Tetraedron, 2011, Vol.57, P.7965-7978.
15. **Abdol R. Hajipour, Hirbod Karimi.** Zirconium phosphate nanoparticles as remarkable solid acid catalyst for selective solvent-free alkylation of phenol. Chinese journal of Catalysis, 2014, Vol.35, P.1136-1147