

**СИНТЕЗ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ 4(4-ГИДРОКСИФЕНИЛ)-
И 4'-МЕТИЛ-4(4-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ЦИКЛОГЕКСАНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ
И ИХ АМИНОМЕТИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ**

М.В. Нагиева

Мехрибан Видади кызы Нагиева

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА, пр. Ходжалы, 30, Баку, Азербайджан, AZ1025

E-mail: mehri.nagieva@mail.ru

Приведены результаты исследования реакции циклоалкилирования фенола этиловыми эфирами циклогексен- и 4-метилциклогексенкарбоновой кислоты в присутствии катализатора цеолит-У, пропитанного ортофосфорной кислотой. Установлено, что оптимальными условиями проведения реакции являются: температура 120 °С, продолжительность реакции 5 ч, мольное соотношение фенола к эфиру 1 : 1 моль/моль и количество катализатора 10% на взятый фенол, выход целевого продукта составил 74,7% от теории на взятый фенол, а селективность – 93,8% по целевым продуктам. Было установлено, что при оптимальных условиях реакции циклоалкилирования (температура 110 °С, продолжительность реакции 4 ч, соотношение фенола к эфиру 1 : 1, количество катализатора 7%) фенола этиловым эфиром 4-метилциклогексенкарбоновой кислоты: выход этилового эфира 4(4-гидрокси-3-фениламинобензил)-4'-метилциклогексанкарбоновой) кислоты составил 78,3% на взятый фенол, а селективность – 95,7% по целевому продукту. Также был осуществлен синтез аминометилированных производных 4-гидроксифенилциклогексанкарбоновых кислот в присутствии формалина и анилина. В результате аминометилирования были получены этиловые эфиры 4(4-гидрокси-3-фениламинобензил)циклогексан- и 4(4-гидрокси-3-фениламинобензил)-4'-метилциклогексанкарбоновой кислоты, выходы целевых продуктов составили 67,3 и 71,7%, соответственно, на взятый эфир. Структура и состав продуктов определялись с помощью методов ИК- и ¹Н ЯМР-спектроскопии, а чистота полученных продуктов – хроматографическим анализом. Этиловые эфиры 4(4-гидрокси-3-фениламинобензил)циклогексан- и 4(4-гидрокси-3-фениламинобензил)-4'-метилциклогексанкарбоновой кислоты могут быть использованы в качестве антиоксидантов дизельного топлива и турбинного масла Т-46.

Ключевые слова: фенол, этиловые эфиры циклогексанкарбоновой кислоты, циклоалкилирование, формалин, анилин

**SYNTHESIS OF ETHYL ETHER OF 4(4-HYDROXYPHENYL)-
AND 4'-METHYL-4(4-HYDROXYPHENYL)CYCLOHEXANCARBONIC ACIDS
AND THEIR AMINOMETHYLATED DERIVATIVES**

M.V. Naghiyeva

Mehriban V. Naghiyeva

Institute of Petrochemical Processes named after Yu.G. Mamedaliyev, ANAS, Khodzhalı ave., 30, Baku, AZ1025, Azerbaijan

E-mail: mehri.nagieva@mail.ru

The article presents the results of cycloalkylation of phenol with ethyl cyclohexane- and 4-methylcyclohexanecarboxylic esters in the presence of a zeolite-Y catalyst impregnated with phosphoric acid. It has been established that to perform the cycloalkylation of phenol with ethyl cyclohexanecarboxylic acid in the presence of a zeolite-Y catalyst impregnated with orthophosphoric acid, the optimal conditions are: temperature 120 °С, reaction time 5 h, molar ratio of phenol to ether 1 : 1 mol/mol. And amount of catalyst is 10% for taken phenol. The yield of the target product was 74.7% of the theory for taken phenol, and selectivity - 93.8% for the target products. It was found that under optimal reaction conditions cycloalkylation (temperature 110 °С, reaction time 4 h,

the ratio of phenol to ether 1 : 1, the amount of catalyst 7%) of phenol with ethyl 4-methylcyclohexanecarboxylic acid yield of ethyl 4 (4-hydroxyphenyl) -4'-methylcyclohexane-carboxylic acid was 78.3% of the theory per phenol taken, and the selectivity was 95.7% for the desired product. The synthesis of aminomethyl derivatives of 4-hydroxyphenylcyclohexanecarboxylic acids in the presence of formalin and aniline was also carried out. As a result of aminomethylation, ethyl esters of 4 (4-hydroxy-3-phenylaminobenzyl) cyclohexane- and 4 (4-hydroxy-3-phenylaminobenzyl) -4'-methylcyclohexanecarboxylic acid were obtained. The yields of the target products were 67.3 and 71.7%, respectively, from the theory on taken ether. The structure and composition of the products were determined using IR and ¹H NMR spectroscopy. And the purity of the products obtained was studied by chromatographic analysis. Ethyl esters of 4 (4-hydroxy-3-phenylaminobenzyl) cyclohexane- and 4 (4-hydroxy-3-phenylaminobenzyl) -4'-methylcyclohexanecarboxylic acid can be used as an antioxidant to diesel fuel and turbine oil T-46.

Key words: phenol, cyclohexanecarboxylic acid ethyl esters, cycloalkylation, formalin, aniline

Для цитирования:

Нагиева М.В. Синтез этиловых эфиров 4(4-гидроксифенил)- и 4'-метил-4(4-гидроксифенил)циклогексанкарбоновых кислот и их аминометилированных производных. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 4. С. 22–27

For citation:

Naghiyeva M.V. Synthesis of ethyl ether of 4(4-hydroxyphenyl)- and 4'-methyl-4(4-hydroxyphenyl)cyclohexanecarboxylic acids and their aminomethylated derivatives. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 4. P. 22–27

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 [1-10].

Производные фенола, имеющие в своей структуре аминные фрагменты, предотвращают процесс «вырожденного разветвления» цепи окисления полимера и в значительной степени усиливают действие антиоксидантов фенольного типа [11-20].

Статья посвящена циклоалкилированию фенола этиловыми эфирами циклогексенкарбоновой кислоты, синтезу аминометилированных производных 4-гидроксифенилциклогексанкарбоновых кислот в присутствии формалина и анилина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение целевых продуктов осуществляли в две стадии.

I стадия – реакция циклоалкилирования фенола этиловыми эфирами циклогексенкарбоновой кислоты.

Для ее осуществления в качестве исходного сырья использовали свежеперегнанный фенол и этиловые эфиры циклогексенкарбоновой кислоты. В качестве катализатора применяли цеолит-У, пропитанный ортофосфорной кислотой.

Этиловый эфир циклогексенкарбоновой кислоты получили взаимодействием дивинила с этиловым эфиром акриловой кислоты по реакции Дильса-Альдера: *T_{кип.}* 197 °С; η_D^{20} – 1,4600; ρ_4^{20} – 0,9911; молекулярная масса – 154.

Этиловый эфир 4-метилциклогексенкарбоновой кислоты получили взаимодействием изопрена с этиловым эфиром акриловой кислоты по реакции Дильса-Альдера: *T_{кип.}* 211 °С; η_D^{20} – 1,4610; ρ_4^{20} – 0,9701; молекулярная масса – 168.

Реакцию получения этиловых эфиров 4-гидроксифенилциклогексанкарбоновых кислот осуществляли на лабораторной установке периодического действия.

II стадия – реакции аминометилирования этиловых эфиров формалином и анилином.

В качестве исходного сырья использовались этиловые эфиры, формалин и химически чистый анилин (*T_{кип.}* – 184 °С, η_D^{20} – 1,5863; ρ_4^{20} – 1,0217; молекулярная масса – 93).

Аминометилированные этиловые эфиры получали взаимодействием *n*-замещенных фенолов с формальдегидом и анилином в соотношении 1:2:2.

Аминосоединения очищали от алкилфенола переводом их в солянокислую соль. Далее водный раствор солянокислой соли амина обрабатывали концентрированным раствором NH₄OH и выделяли свободные аминосоединения. Полученный амин отделяли от воды экстракцией бензолом, затем подвергали ректификации под вакуумом.

После выделения целевых продуктов определялись их физико-химические показатели и подтверждались их структурные формулы.

ИК спектры образцов регистрировали на «ALPHA IQ Furye» (AFR) спектрометре ALPHA (фирма BRUKER Германия) в диапазоне волновых чисел 600-4000 см⁻¹ на кристалле ZnSe.

Спектры ¹H ЯМР снимали на приборе «BRUKER WP-400» (¹H 400 МГц, внутренний стандарт – тетраметилсилан).

Элементный состав синтезированных соединений был определен на анализаторе марки “Leco Eupore B.V.” (VOUERSWEG 118-6161 AG GELEEN- NEDERLAND; Postbus 1174-6160 BO GELLEN).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

I стадия – Взаимодействие фенола с этиловыми эфирами протекает с образованием *n*-замещенного фенола:

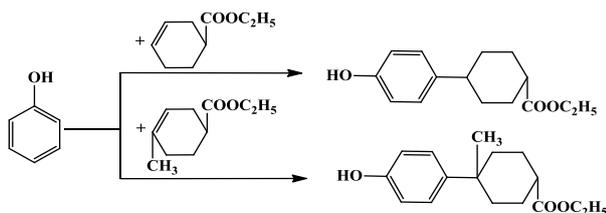


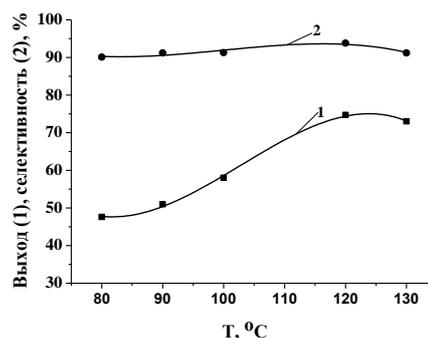
Рис. 1. Реакции циклоалкилирования фенола этиловыми эфирами циклогексенкарбоновой кислоты
Fig. 1. Reactions of cycloalkylation of phenol with ethyl esters of cyclohexanecarboxylic acid

С целью нахождения оптимальных условий, обеспечивающих максимальный выход и требуемый состав продуктов реакции, изучали влияние температуры, продолжительности реакции, мольного соотношения фенола к эфиру и количества катализатора. Схема реакции циклоалкилирования фенола этиловым эфиром циклогексенкарбоновой кислоты приведена на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что для осуществления реакции циклоалкилирования фенола этиловым эфиром циклогексенкарбоновой кислоты оптимальными условиями являются: температура 120 °С, продолжительность реакции 5 ч, мольное соотношение фенола к эфиру 1:1 моль/моль и количество катализатора 10% на взятый фенол. При этих условиях выход этилового эфира 4(4-гидроксифенил)циклогексанкарбоновой кислоты составляет 74,7% от теории на взятый фенол, а селективность – 93,8% по целевому продукту.

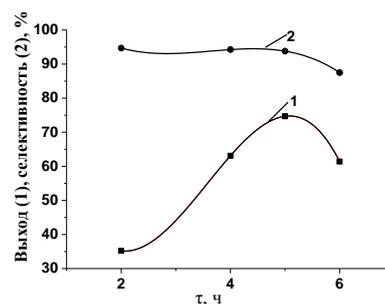
Реакцию циклоалкилирования фенола этиловым эфиром 4-метилциклогексенкарбоновой кислоты осуществляли аналогично. Было установлено, что при оптимальных условиях реакции: температура 110 °С, продолжительность реакции 4 ч, соотношение фенола к эфиру 1:1, количество катализатора 7% выход этилового эфира 4(4-гидроксифенил)-4'-метилциклогексанкарбоновой кислоты составил 78,3% от теории на взятый фенол, а селективность – 95,7% по целевому продукту.

Идентификацию синтезированных этиловых эфиров проводили методами ¹H ЯМР и ИК спектроскопии.



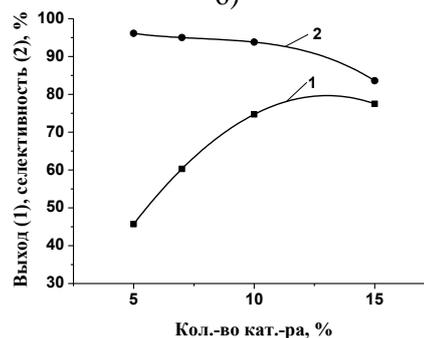
(τ – 5 ч; фенол:эфир = 1:1; кол.-во кат.-ра – 10%)

а)



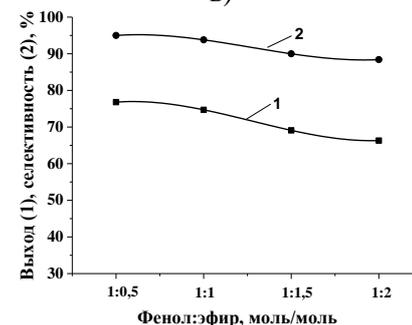
(T – 120 °С; фенол:эфир = 1:1; кол.-во кат.-ра – 10%)

б)



(T – 120 °С; τ – 5 ч; фенол:эфир = 1:1)

в)



(T – 120 °С; τ – 5 ч; кол.-во кат.-ра – 10%)

г)

Рис. 2. Зависимости выхода (1) и селективности (2) метилового эфира 4(4-гидроксифенил)циклогексанкарбоновой кислоты от температуры (а), продолжительности реакции (б), мольного соотношения исходных компонентов (в) и количества катализатора (г)
Fig. 2. Dependences of yield (1) and selectivity (2) of methyl ester of 4 (4-hydroxyphenyl) cyclohexanecarboxylic acid on temperature (а), reaction time (б), molar ratio of initial components (в) and amount of catalyst (г)

В ^1H ЯМР спектре этилового эфира 4(4-гидроксифенил)-4'-метилциклогексанкарбоновой кислоты наблюдаются следующие сигналы: δ 1,06 ppm триплет CH_3 (3H) этильной группы, δ 3,49 ppm квартет OCH_2 (2H), также синглетный сигнал при δ 2,499 ppm CH_3 (3H) группы, связанной с циклогексановым кольцом. Протоны циклогексанового кольца (9H) в основном резонируется в δ 1,58-1,69 (с центром δ 1,64 ppm) в виде мультиплетного сигнала. Мультиплетный сигнал в δ 5,4-5,5 ppm относится к протону гидроксильной группы фенола. Сигналы протонов бензольного ядра (4H) проявляются в области δ 6,704-7,126 ppm.

В ИК-спектре этилового эфира 4(4-гидроксифенил)-4'-метилциклогексанкарбоновой кислоты наблюдали следующие полосы поглощения: деформационные (1375, 1439 cm^{-1}) и валентные (2862, 2946 cm^{-1}) колебания С–Н связи CH_3 групп;

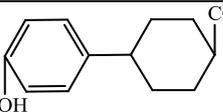
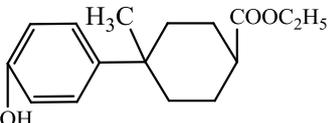
деформационные (1452 cm^{-1}) колебания С–Н связи CH_2 групп циклогексана; валентные (1612 cm^{-1}) колебания С–С связи бензольного кольца; деформационные (1514, 1594 cm^{-1}) колебания С–Н связи бензольного кольца; деформационные (751, 829 cm^{-1}) колебания С–Н связи замещенного бензольного кольца; валентные (1112 cm^{-1}) колебания С–О связи группы С–О–Н фенола; валентные (3401 cm^{-1}) колебания Н–О связи фенола; валентные (1732 cm^{-1}) колебания С=О связи сложного эфира; валентные (1171, 1205 cm^{-1}) колебания С–О связи сложного эфира.

ИК и ^1H ЯМР спектры этилового эфира 4(4-гидроксифенил)-циклогексанкарбоновой кислоты аналогичны предыдущему.

В табл. 1 приведены физико-химические характеристики полученных продуктов.

Таблица 1

Физико-химические характеристики синтезированных *p*-замещенных фенолов
Table 1. Physico-chemical characteristics of the obtained *p*-substituted phenols

Структурная формула	$T_{\text{кип}}$ при 5 мм рт.ст. $^{\circ}\text{C}$	η_D^{20}	ρ_4^{40}	Мол. масса	Вычислено, % Найдено, %	
					С	Н
	173-176	1,4976	1,0365	248	$\frac{72,5}{71,8}$	$\frac{8,0}{7,7}$
	183-187	1,5030	1,0426	262	$\frac{73,3}{72,8}$	$\frac{8,4}{8,1}$

Реакцию аминотимирования (II стадия) проводили на лабораторной установке периодического действия при атмосферном давлении.

В результате аминотимирования были получены этиловые эфиры 4(4-гидрокси-3-фениламинобензил)циклогексан- и 4(4-гидрокси-3-фениламинобензил)-4'-метилциклогексанкарбоновой кислоты (рис. 3), выходы целевых продуктов составили 67,3 и 71,7%, соответственно, на взятый эфир.

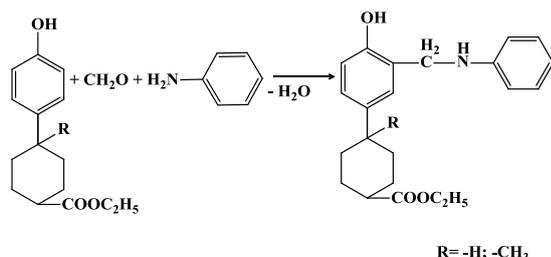


Рис.3. Реакция аминотимирования синтезированных эфиров
Fig.3. Aminomethylation reaction of synthesized esters

В спектре ^1H ЯМР этилового эфира 4(4-гидрокси-3-фениламинобензил)циклогексанкарбоновой кислоты присутствуют протоны ароматического ряда (в интервале $\delta = 6,6-7,6$ ppm), протон гидроксила (в области $\delta = 6,4$ ppm).

Резонансные сигналы $\delta = 3,3-3,7$ ppm соответствуют протонам NH-группы. Присоединенный к ароматическому кольцу сигнал протона $-\text{CH}_2$ группы наблюдается в области $\delta = 5,15$ ppm, а синглет CH_3 -группы в области 1,20 ppm; CH_2 -, CH -протоны циклогексанового кольца наблюдаются в виде большого пика мультиплета в области $\delta = 1,5-1,7$ ppm.

В ИК спектре этилового эфира 4(4-гидрокси-3-фениламинобензил)циклогексанкарбоновой кислоты бензольное кольцо наблюдается в области 1505, 1590-1608 cm^{-1} ; валентное колебание

=CH – в области 3008, 3026 cm^{-1} , гидроксильная группа – в области 1240 и 3100-3505 cm^{-1} . C-H валентное колебание C-H циклогексанового кольца наблюдается в области 2920-2840 cm^{-1} , валентное колебание CH_2 в цикле обнаружено в области 1110 и 1345 cm^{-1} ; CH_3 -группа наблюдается в области 1370 и 1460 cm^{-1} , а NH-группа – в области 1527 cm^{-1} .

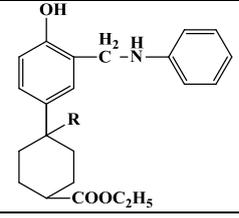
По аналогичной методике осуществлена реакция аминотетилирования этилового эфира

4(4-гидроксибензил)-4'-метилциклогексанкарбоновой кислоты формальдегидом и анилином. ИК и ^1H ЯМР спектры этилового эфира 4(4-гидрокси-3-фениламинобензил)-4'-метилциклогексанкарбоновой кислоты идентичны первому эфиру.

В табл. 2 приведены физико-химические показатели этиловых эфиров 4(4-гидрокси-3-фениламинобензил)циклогексан- и 4(4-гидрокси-3-фениламинобензил)-4'-метилциклогексанкарбоновой кислоты.

Таблица 2

Физико-химические показатели этиловых эфиров 4(4-гидрокси-3-фениламинобензил)циклогексан- и 4(4-гидрокси-3-фениламинобензил)-4'-метилциклогексанкарбоновой кислоты
Table 2. Physico-chemical characteristics of ethyl esters of 4 (4-hydroxy-3-phenylaminobenzyl) cyclohexane- and 4 (4-hydroxy-3-phenylaminobenzyl) -4'-methylcyclohexanecarboxylic acid

	Т _{кип.} при 5 мм рт.ст., °С	η_D^{20}	ρ_4^{40}	Мол. масса	Вычислено, %		
					Найдено, %		
					C	H	N
R = -H	184-187	1,5564	1,0487	353	<u>74,8</u> 74,4	<u>7,6</u> 7,0	<u>4,0</u> 3,6
R = -CH ₃	192-195	1,5620	1,0546	367	<u>74,8</u> 74,4	<u>7,9</u> 7,3	<u>3,8</u> 3,3

Этиловые эфиры 4(4-гидрокси-3-фениламинобензил)циклогексан- и 4(4-гидрокси-3-фениламинобензил)-4'-метилциклогексанкарбоновой кислоты могут быть использованы в качестве антиоксиданта турбинного масла Т-46

ВЫВОДЫ

Изучены реакции циклоалкилирования фенола этиловыми эфирами циклогексенкарбоновой кислоты в присутствии цеолита-Y, пропитанного ортофосфорной кислотой, найдены оптимальные условия протекания химической реакции, при которых достигаются максимальные значения выхода (74,7-78,3%) и селективности (93,8-95,7%) целевых продуктов.

В результате аминотетилирования *n*-замещенных фенолов анилином и формалином, найдено, что при температуре 80 °С, двухчасовой продолжительности реакции, мольном соотношении *n*-замещенного фенола к формалину и анилину 1:2:2 выход этиловых эфиров 4(4-гидрокси-3-фениламинобензил)циклогексан- и 4(4-гидрокси-3-фениламинобензил)-4'-метилциклогексанкарбоновой кислоты составляет соответственно 67,3 и 71,7% от теории.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **List B.** The direct catalytic asymmetric three-component Mannich reaction. *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 9336-9337. DOI: 10.1021/ja001923x.
2. **Kobut A.** Mechanisms of alkylation. Electronic collected materials of X Junior Researchers' Conference. Novopolotsk. 2018. P. 135.
3. **Sad M.E., Padro C.L.** Study of the phenol methylation mechanism on zeolites HBEA, HZSM5 and HMCM22. *J. Molec. Catal. A.* 2010. V. 327. P. 63-72. DOI: 10.1016/j.molcata.2010.05.014.
4. **Gonzalez M.A., Resasco D.E.** Reaktion Rathüays in the Liquid Phase alkylation of biomass-derived phenolic compounds. *Am. Inst. Chem. Eng.* 2015. V. 61. P. 598-609. DOI: 10.1002/aic.14658.
5. **Sun W., Lin H., Zhou W.** Oxidation ortho-amino-methylation of phenols via C-H and C-C bond cleavage. *Royal Soc. Chem.* 2014. V. 4. P. 7491-7494. DOI: 10.1039/c3ra46373g.
6. **Li J., Lou L.L., Yang Y., Hao H., Liu S.** Alkylation of phenol with tert-butyl alcohol over dealuminated HMCM-68 zeolites. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2015. N 207. P. 27-32. DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.01.003.
7. **Saha D., Sanker M., Saha P.** Synthesis of sec.-undecyl and sec.-dodecyl phenols as valuable intermediates of non-ionic surfactants. *Bangladesh J. Sci. Indust. Res.* 2014. N 49(2). P. 85-88. DOI: 10.3329/bjsir.v49i2.22001.
8. **Wang L., Yang X.C., Zhang L., Gao Y., Wang Y., Shang Y.** Alkylation of phenol with isopropanol over SAPO-11 zeolites. *React. Kinet. Mech. Catal.* 2013. V. 109. N 1. P. 213-220. DOI: 10.1007/s11144-013-0554-5.

9. **Lee D.H., Kwon K.H., Yi C.S.** Dehydrative C-H alkylation and alkenylation of phenols with alcohols: Expedient synthesis for substituted phenols and benzofurans. *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. N 17. P. 7325–7328. DOI: 10.1021/ja302710v.
10. **Saha M., Hossain K.M., Ashaduzzaman M.J.** Alkylation of phenol with olefins in the presence of sulphuric acid. *Bangladesh J. Sci. Indust. Res.* 2009. V. 44. N 1. P. 131–136. DOI: 10.3329/bjsir.v44i1.2722.
11. **Nemati F., Fakhaei A.S., Amoozadeh A., Hayeniaz Y.S.** Highly stereoselective synthesis of β -amino ketones via a Mannich reaction catalyzed by cellulose sulfuric acid as a biodegradable, efficient, and recyclable heterogeneous catalyst. *Synth. Commun.* 2011. V. 41. P. 3695–3702. DOI:10.1080/00397911.2010.520101.
12. **Luo F.T., Ravi V.K., Xue C.** The novel reaction of ketones with o-oxazoline-substituted anilines. *Tetrahedron.* 2006. V. 62. P. 9365–9372. DOI: 10.1016/j.tet.2006.07.057.
13. **Yue C.B., Yi T.F., Zhu C.B., Liu G.** Mannich reaction catalyzed by a novel catalyst under solvent-free conditions. *J. Indust. Eng. Chem.* 2009. V. 15. P. 653–656. DOI: 10.1016/j.jiec.2009.09.038.
14. **Zhong X.L., Gao F., Wang Q.** Excited state intramolecular proton transfer of novel conjugated derivatives containing hydroxy and imino groups. *Chinese Chem. Lett.* 2010. V. 21. P. 1195–1198. DOI: 10.1016/j.ccllet.2010.05.032.
15. **Padro C.L., Apesteguı́a C.R.** Gas-phase synthesis of hydroxyacetophenones by acylation of phenol with acetic acid. *J. Catalyst.* 2004. V. 226. P.308–320. DOI: 10.1016/j.jcat.2004.05.030.
16. **Sheemol V.N., Tyagib., Jasra R.V.** Acylation of toluene using rare earth cation exchanged zeolite β as solid acid catalyst. *J. Molec. Catal. A: Chem.* 2004. V. 215(1–2). P. 201–208. DOI: 10.1016/j.molcata.2004.02.002.
17. **Safaei-Ghomi J., Ghasemzadeh M.A.** Zinc oxide nanoparticle promoted highly efficient one pot three-component synthesis of 2,3-disubstituted benzofurans. *Arab. J. Chem.* 2013. V. 7. P. 154–159. DOI: 10.1016/j.arabjc.2013.06.030.
18. **Ranganatha V.L., Begum A.B., Naveen P.** Synthesis, xanthine oxidase inhibition, and antioxidant screening of benzophenone tagged thiazolidinone analogs. *Archiv der Pharmazie.* 2014. V. 347. P. 1–10. DOI: 10.1002/ardp.201400058.
19. **Rajamanickam M., Arumugam P.** Heterogeneous acylation of phenol with acetic anhydride over hydrotalcitelike compounds. *Kinet. Catal.* 2014. V. 55. P. 299–303. DOI: 10.1134/s0023158414030082.
20. **Prajapati S.K., Nagarsenkar A., Babu B.N.** Tris(pentafluorophenyl)borane catalyzed acylation of alcohols, phenols, amines, and thiophenols under solvent-free condition. *Tetrahed. Lett.* 2014. V. 55. P. 1784–1787. DOI: 10.1016/j.tetlet.2014.01.124.

Поступила в редакцию 08.07.2019
Принята к опубликованию 04.02.2020

Received 08.07.2019
Accepted 04.02.2020