

Л. Х. Файзуллина (д.х.н., доц.)¹, Л. Ш. Карамышева (м.н.с.)¹,
Ш. М. Салихов (к.х.н., с.н.с.)¹, А. Д. Бадикова (д.х.н., проф., зав.каф.)²,
И.Б. Абдрахманов (д.х.н., проф., акад. АН РБ)¹, Ф. А. Валеев (д.х.н., проф., зав.лаб.)¹

РЕАКЦИИ ЛЕВОГЛЮКОЗЕНОНА И ЕГО α -БРОМПРОИЗВОДНОГО С АМИНАМИ

¹ Уфимский институт химии УФИЦ РАН, лаборатория фармакофорных циклических систем
450054, г. Уфа, пр. Октября, 71; e-mail: sinvmet@anrb.ru

² Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра физической и органической химии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: badikova_albina@mail.ru

L. Kh. Faizullina¹, L. Sh. Karamysheva¹, Sh. M. Salikhov¹,
A. D. Badikova², I. B. Abdrakhmanov¹, F. A. Valeev¹

REACTIONS OF LEVOGLUCOSENONE AND ITS α -BROM DERIVATIVE WITH AMINES

¹ Ufa Institute of Chemistry of the UFRC of the RAS
71, Prospekt Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia; e-mail: sinvmet@anrb.ru

² Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: badikova_albina@mail.ru

С целью выяснения возможностей получения новых азотсодержащих биологически активных соединений разработаны условия реализации реакций Михаэля левоглюкозенона с анилином и его α -бромпроизводного с бутил- и бензиламинами. Путем взаимодействия левоглюкозенона с анилином в THF получен аза-аддукт Михаэля, а по реакции α -бромпроизводного левоглюкозенона с бензиламином и бутиламином в условиях межфазного катализа и ультразвукового облучения синтезированы хиральные азиридины.

Ключевые слова: азиридин; амины; α -бромлевоглюкозенон; левоглюкозенон; реакция Михаэля.

In order to study the possibilities of obtaining new nitrogen-containing biologically active compounds, conditions for implementing the Michael reactions of levoglucosenone with aniline and its α -bromo derivative with butyl and benzylamines have been developed. By reacting of levoglucosenone with aniline in THF an aza-Michael adduct was obtained, and chiral aziridines were synthesized by reacting of the α -bromo derivative of levoglucosenone with benzylamine and butylamine under phase-transfer catalysis and ultrasonic irradiation.

Key words: amines; aziridine; α -bromlevoglucosenone; levoglucosenone; Michael reactions.

Работа выполнена в рамках государственного задания (темы №122031400259-1 и №123011300044-5).

Спектры ЯМР записаны на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Химия» Уфимского института химии РАН и Регионального центра коллективного пользования «Агидель» Уфимского федерального исследовательского центра РАН.

The work was carried out within the framework of a state assignment (topics no.122031400259-1 and no.123011300044-5).

NMR spectra were recorded on the equipment of the Center for Collective Use of Scientific Equipment «Chemistry» of the Ufa Institute of Chemistry of the Russian Academy of Sciences and the Regional Center for Collective Use «Agidel» of the Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences.

Оптически активные амины и их производные представляют большой интерес как для создания современных лекарственных препаратов, так и для изучения фармакологической активности^{1–4}. Для синтеза оптически активных аминов удобным хиральным субстратом является левоглюкозенон^{5–8}. На сегодняшний день на основе левоглюкозенона получены аналоги природного *D*-глюкозамина, из которого синтезированы хиральные оксазолин и амидогликозиды некоторых монотерпенов, пурпурозамин *C*, ключевой фрагмент антибиотика гентамицина *C*_{1a}⁹.

Благодаря наличию сопряженных C=C и C=O связей левоглюкозенон в реакциях с бинуклеофилами приводит к конденсированным соединениям^{5–8}. Так, на основе левоглюкозенона **1** с использованием этилового эфира β -аминокапроновой кислоты, *N*-гексилнитроацетамида, амида α -нитропропионовой кислоты, мочевины, тиомочевины, *N*-нитро- и цианоганидина, производного α -аминазола, барбитуровой кислоты синтезированы азотсодержащие конденсированные гетероциклы, аннелированные углеводным фрагментом. Осуществлены синтезы хирального пирролидина по реакции Дильса-Альдера левоглюкозенона с *N*-металлированным азометилинидом и получены аддукты аза-Михаэля с производными 1,2,3-триазола. Следует также отметить, что все эти реакции в той или иной степени сопровождаются образованием продуктов самоконденсации левоглюкозенона^{5–8}.

Известно, что реакция левоглюкозенона с 2-аминопиридином приводит к продуктам 1,4-присоединения; к аддукту реакции аза-Михаэля и продукту 2+1 tandemной реакции аза-Михаэля-альдольной конденсации. Причем, оказалось, что при избытке левоглюкозенона **1** единственным соединением является последний продукт¹⁰. Привлекательным направлением является изучение взаимодействия анилина с левоглюкозеноном **1** в плане получения фармакоперспективных соединений, родственных таким хиральным представителям поликетидов, как флавоноиды или азафилоны^{11–12}. Для исследований на начальном этапе в этом направлении мы изучили реакцию левоглюкозенона **1** с анилином.

Вначале мы провели это превращение в условиях межфазного катализа аналогично описанной ранее реакции левоглюкозенона с резорцином¹³ и α -бромлевоглюкозенона с *gem*-замещенными динитросоединениями⁷.

Так, в присутствии K₂CO₃ при ультразвуковом воздействии при взаимодействии левоглюкозенона **1** с анилином выход аддукта аза-Михаэля **2** в толуоле составил 59%. Следует отметить, что присоединение анилина к левоглюкозенону **1** про-

текало за более короткое время (10 мин). При смешивании левоглюкозенона **1** с анилином в отсутствие растворителей аддукт 1,4-присоединения **2** получили за 5 мин с выходом 69%. В THF реакция протекала за 30 мин, выход аддукта Михаэля **2** составил 74% (схема 1).

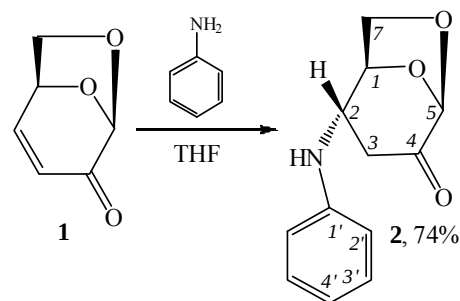


Схема 1

Структура соединения **2** доказана на основании спектров ЯМР ¹H и ¹³C. Атомы C-5 и C-1 бициклической системы левоглюкозенона в реакции не затрагиваются, они сохраняют свою абсолютную конфигурацию. Наличие корреляционных пиков H-3B/H-2' в спектре NOESY и KCCB ³J_{3A,2} = 6.5 Гц является доказательством *S*-конфигурации центра C-2 (рис. 1).

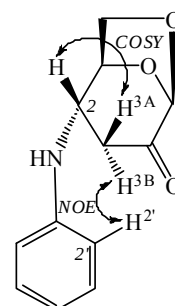


Рис. 1. NOE и COSY-взаимодействия в спектре соединения **2**

Известно, что α -галоидпроизводные левоглюкозенона в реакциях с бинуклеофилами приводят к продуктам tandemных превращений. Так, взаимодействием α -иодпроизводного левоглюкозенона с СН-кислотами получены хиральные циклопропаны, оксетены, функционализированные лактоны; а в реакциях α -бромлевоглюкозенона с 2,2-дизамещенными 1,3-динитропропанами синтезированы циклопентаннелированные производные^{5–8}. Исходя из этих данных, можно предположить, что реакция α -бромлевоглюкозенона **3**¹⁴ с анилином может привести к азотсодержащим гетероциклам – азиридидам, которые, как известно, проявляют широкий спектр биологической активности¹⁵.

К сожалению, реакцию присоединения анилина к α -бромлевоглюкозенону **3** осуществить не

удалось ни в среде THF, ни в условиях ультразвукового облучения. Исходный α -бромлевоглюкозенон **3** оставался инертным, а при увеличении времени реакции происходило образование ряда трудно идентифицируемых продуктов.

Тем не менее, при замене анилина на первичные алифатические амины – бутиламин и бензиламин – в толуоле при действии ультразвука и в присутствии K_2CO_3 нам удалось получить желаемые продукты tandemного превращения – азиридины **4** и **5** соответственно (схема 2). В то же время в реакциях с бензиламином и бутиламином левоглюкозенон **1** оставался инертным.

Низкие выходы соединений **4** и **5** (23-44%), по всей вероятности, связаны с невысокой стабильностью α -бромлевоглюкозенона **3** (схема 3).

По всей вероятности, на первой стадии протекает 1,4-присоединение анилина к α -бромлевоглюкозенону **3** с образованием промежуточного интермедиата А, после чего идет отщепление HBr и замыкание в цикл.

В спектре ЯМР 1H азиридина **5** протоны H(2) и H(4) проявляются при 2.21 и 2.24 м.д. соответственно в виде дублетов с $^3J_{4-2}$ 5.8 Гц, что характерно для *цис*-формы ¹⁶, а соответствующие им атомы углерода в спектре ЯМР ^{13}C проявляются при 37.98 и 40.41 м.д. Об образовании циклопропанового фрагмента с 2*S*- и 3*R*-конфигурацией также свидетельствуют корреляционные пики H-8A/H-2 и H-8A/H-4 в спектре NOESY и H-6/C-4, H-1/C-4, H-2/C-1'' и H-4/C-1'' в спектре HMBC.

Таким образом, осуществлен стереоконтролируемый синтез азо-аддукта Михаэля левоглюкозенона и анилина **2**. Оптимальными условиями получения соединения **2** являются эквимолярное соотношение реагентов, комнатная температура растворитель THF, 30 мин.

Получены также хиральные азиридины взаимодействием α -бромпроизводного левоглюкозенона с бензиламином и бутиламином в толуоле в присутствии K_2CO_3 в условиях ультразвукового воздействия и межфазного катализа.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР записаны на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ РАН. Спектры ЯМР 1H и ^{13}C записывали на спектрометре Bruker AM-300 с рабочими частотами 300 (1H) и 75.47 МГц (^{13}C) соответственно и спектрометре Bruker Avance III, 500 МГц, растворитель $CDCl_3$, использование других растворителей указано в каждом конкретном случае. Масс-спектры зарегистрированы на хромато-масс-спектрометре фирмы Hewlett Packard, хроматограф HP 6890 с масс-селективным детектором HP 5973. Для аналитической ТСХ применяли пластины Sorbfil марки ПТСХ-АФ-А, изготовитель ЗАО «Сорбполимер» (г. Краснодар). Температуры плавления измеряли на приборе Voetius PHMK 05. Элементный анализ проводили на CHNS(O)-анализаторе Евро-2000. Углы оптического вращения измеряли на поляриметре Perkin Elmer-341.

(1*S*,2*S*,5*R*)-2-(Фениламино)-6,8-диоксацикло[3.2.1]октан-4-он (**2**)

(а) К раствору 0.10 г (0.8 ммоль) соединения **6** в 7.0 мл толуола при комнатной температуре добавили 0.11 г (1.19 ммоль) анилина, 0.68 г (4.5 ммоль) K_2CO_3 и каталитические количества ди-гексил-18-краун-6. Облучали на ультразвуковом генераторе (УЗДН-2Т: на диапазоне 44 Гц и при мощности тока 80 мА) в течение 10 мин (контроль по ТСХ). Реакционную массу обработали 5.0 мл воды, экстрагировали EtOAc (3×7.0 мл), сушили

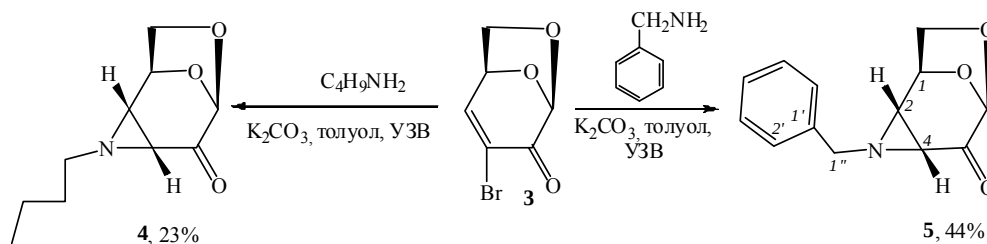


Схема 2

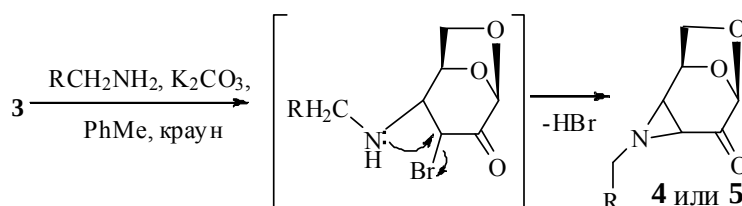


Схема 3

над MgSO_4 . Растворитель отогнали, остаток хроматографировали. Выход 0.10 г (59%).

(б) К 0.30 г (2.38 ммоль) левоглюкозенона **1** при комнатной температуре добавили 0.22 г (2.38 ммоль) анилина. Перемешивали 10 мин до окончания реакции (контроль по ТСХ); реакционная масса из желтого цвета перешла в красно-оранжевый. Затем реакционную массу разбавили системой (петролейный эфир-EtOAc, 5:1), сушили над MgSO_4 . Растворитель отогнали, остаток хроматографировали. Выход 0.36 г (69%).

(в) К 0.10 г (0.8 ммоль) левоглюкозенона **1** в 5.0 мл THF при комнатной температуре добавили 0.073 г (0.8 ммоль) анилина. Перемешивали 30 мин до окончания реакции (контроль по ТСХ), реакционную массу обработали 2.0 мл насыщенного раствора NH_4Cl , экстрагировали EtOAc (3×5.0 мл), сушили над MgSO_4 . Растворитель отогнали, остаток хроматографировали. Выход 0.13 г (74%).

Желтое маслообразное вещество. $[\alpha]_D^{20} -208^\circ$ (с 1.0, CHCl_3). R_f 0.3 (петролейный эфир-EtOAc, 5:1), пластинку прогнали 3 раза. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 2.55 (д, 1 H, H(3B), $^2J_{3B,3A} = 16.6$); 2.55 (д.д., 1H, H(3A), $^2J_{3A,3B} = 16.6$, $^3J_{3A,2} = 6.5$); 4.01-4.07 (м, 3H, H(2), H(7A), H(7B)); 4.73 (д.д., 1H, H(1), $^3J_{1,7A} = 4.5$, $^3J_{1,2} = 1.6$); 5.17 (с, 1H, H(5)); 6.58 (д, 2H, H(2'), H(6'), $^3J_{2',3'} = 7.7$); 6.78 (т, 1H, H(4'), $^3J_{4',3'} = 7.7$, $^3J_{4',5'} = 7.7$); 7.20 (т, 2H, H(3'), H(5'), $^3J_{3',2'} = 7.7$, $^3J_{3',4'} = 7.7$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 37.26 C(3); 53.59 C(2); 66.40 C(7); 76.03 C(1); 101.48 C(5); 113.81 C(2'+6'); 118.72 C(4'); 129.61 C(3'+5'); 145.39 C(1'); 119.06 C(4). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 220 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: C 65.80; H 5.91. $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 65.74; H 5.98.

(1S,2S,4R,6R)-3-Бутил-7,9-диокса-3-азатрицикло[4.2.1.02,4]нонан-5-он (**4**) получено согласно методике (а), описанной для соединения **2** из 0.22 г (1.1 ммоль) α -бромлевоглюкозенона **3**,

0.12 г (1.65 ммоль) бутиламина. Реакция проходила за 5 ч (контроль по ТСХ). Выход 0.05 г (23%). Желтое маслообразное вещество. $[\alpha]_D^{20} -36^\circ$ (с 1.0, CHCl_3). R_f 0.28 (петролейный эфир-EtOAc, 2:1). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 0.93 (т, 3 H, H(4'B), $^3J_{4',3'} = 7.2$); 1.34-1.42 (м, 2H, H(3'A), H(3'B)); 1.59-1.65 (м, 2H, H(2'A), H(2'B)); 2.02 (д, 1H, H(4), $^3J_{4,2} = 5.8$); 2.06 (д, 1H, H(2), $^3J_{2,4} = 5.8$); 2.37-2.50 (м, 2H, H(1'A), H(1'B)); 3.82 (д.д., 1H, H(8A), $^2J_{8B,8A} = 7.0$, $^3J_{8B,1} = 4.5$); 3.96 (д, 1H, H(8A), $^2J_{8A,8B} = 7.0$); 4.90 (д, 1H, H(1), $^3J_{1,8B} = 4.5$); 5.05 (с, 1H, H(6)). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 13.96 C(4'); 20.32 C(3'); 31.66 C(2'); 38.39 C(2); 40.41 C(4); 59.71 C(1'); 66.60 C(8); 71.25 C(1); 99.54 C(6); 193.90 C(5). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 198 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: C 60.87; H 7.55. $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 60.90; H 7.67.

(1S,2S,4R,6R)-3-Бензил-7,9-диокса-3-азатрицикло[4.2.1.02,4]нонан-5-он (**4**) получено согласно методике (а), описанной для соединения **2** из 0.03 г (0.15 ммоль) α -бромлевоглюкозенона **3**, 0.023 г (0.22 ммоль) бензиламина. Реакция проходила за 2 ч (контроль по ТСХ). Выход 0.015 г (44%). Желтое маслообразное вещество. $[\alpha]_D^{20} -47^\circ$ (с 1.0, CHCl_3). R_f 0.18 (петролейный эфир-EtOAc, 2:1). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 2.21 (д, 1H, H(2), $^3J_{2,4} = 5.8$); 2.24 (д, 1H, H(4), $^3J_{4,2} = 5.8$); 3.51 (д, 1H, H(1''B), $^2J_{1''B,1''A} = 13.5$); 3.81 (д.д., 1H, H(8B), $^2J_{8B,8A} = 7.0$, $^3J_{8B,1} = 4.7$); 3.85 (д, 1H, H(1''A), $^2J_{1''A,1''B} = 13.5$); 3.97 (д, 1H, H(8A), $^2J_{8A,8B} = 7.0$); 4.89 (д, 1H, H(1), $^3J_{1,8B} = 4.7$); 5.08 (с, 1H, H(6)); 7.28-7.38 (м, 5H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 37.98 C(2); 40.41 C(4); 62.63 C(1''); 66.60 C(8); 71.21 C(1); 99.57 C(6); 127.65 C(4'); 127.92 C(2'+6'); 128.59 C(3'+5'); 137.11 C(1'); 193.56 C(5). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 232 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: C 67.48; H 5.65. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 67.52; H 5.67.

Литература

1. Hohne M., Bornscheuer U.T. Biocatalytic routes to optically active amines // *Chem.Cat.Chem.* – 2009. – V.1. – Pp.42-51.
2. Mitsukura K., Kuramoto T., Yoshida T., Kimoto N., Yamamoto H., Nagasawa T. A NADPH-dependent (S)-imine reductase (sir) from *Streptomyces sp. gf3546* for asymmetric synthesis of optically active amines: purification, characterization, gene cloning, and expression // *Applied microbiology and biotechnology*. – 2013. – V.97. – Pp.8079-8086.
3. Wang C., Xiao J., in *Stereoselective Formation of Amines*. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg. – 2014. – Pp.261-282.

References

1. Hohne M., Bornscheuer U.T. [Biocatalytic routes to optically active amines]. *Chem.Cat.Chem.*, 2009, vol.1, pp.42-51.
2. Mitsukura K., Kuramoto T., Yoshida T., Kimoto N., Yamamoto H., Nagasawa T. [A NADPH-dependent (S)-imine reductase (sir) from *Streptomyces sp. gf3546* for asymmetric synthesis of optically active amines: purification, characterization, gene cloning, and expression]. *Applied microbiology and biotechnology*, 2013, vol.97, pp.8079-8086.
3. Wang C., Xiao J. [Stereoselective Formation of Amines]. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014, pp.261-282.

4. Mangas-Sanchez J., Sharma M., Cosgrove S. C., Ramsden J. I., Marshall J. R., Thorpe Th. W., Palmer R.B., Grogan G., Turner N. J. Asymmetric synthesis of primary amines catalyzed by thermotolerant fungal reductive aminases // *Chem. Sci.*– 2020.– V.11.– Pp.5052-5057.
5. Мифтахов М.С., Валеев Ф.А., Гайсина И.Н. Левоглюкозенон: свойства, реакции и использование в органическом синтезе // *Успехи химии.*– 1994.– Т.63.– С.869-882.
6. Levoglucosenone and Levoglucosans: Chemistry and Applications / Ed. Z.J. Witczak.– ATL Press, , 1994.– 220 p.
7. Sarotti A. M., Zanardi M., Spanevello R. A., Suarez A. G. Recent applications of levoglucosenone as chiral synthon // *Curr. Org. Synth.*– 2012.– V.9.– Pp.439-459.
8. Comba M. B., Tsai Y., Sarotti A. M., Mangione M. I., Suarez A. G., Spanevello R. A. Levoglucosenone and its new applications: valorization of cellulose residues // *Eur. J. Org. Chem.*– 2017.– Pp.590-604.
9. Файзуллина Л. Х., Галимова Ю.С., Валеев Ф. А. Синтез ТБС-О-гликозида пурпурозамина на основе цирена // *ЖОрХ.*– 2021.– Т.57, №10.– С.1438-1443.
10. Самет А.В., Ямсков А.Н., Уграк Б.И., Семенов В.В. Синтез гетероциклических систем с углеводным фрагментом. Сообщение 4. Необычная реакционная способность левоглюкозенона в реакциях с α -аминоазолами и β -дикарбонильными соединениями // *Известия Академии наук СССР. Серия химическая.*– 1997.– №3.– С.553-558.
11. Gao J.M., Yang S.X., Qin J.C. Azaphilones: Chemistry and Biology // *Chem. Rev.*–2013.– V.113.– Pp.4755-4811.
12. Khurana N., Sharma S.B., Jafri A.A., Sharma A.M. Azaphilones: Their role in various biological activities // *Asian J. Biomed. Pharmaceut. Sci.*– 2017.– V.7.– Pp.34-43.
13. Файзуллина Л.Х., Халилова Ю.А., Валеев Ф.А., Павлов В.Н., Самородов А.В. Получение аддукта левоглюкозенона и резорцина и его *in vitro* антикоагулянтная и антиагрегантная активность // *Химия гетероциклических соединений.*– 2021.– Т.57.– С.966-969.
14. Word D.D., Shafizadeh F. Bromination of levoglucosenone // *Carbohydr. Res.*– 1981.– V.93.– Pp.284-287.
15. Degennaro L., Trinchera P., Luisi R. Recent advances in the stereoselective synthesis of aziridines // *Chem. Rev.*– 2014.– V.114, №16.– Pp.7881-7929.
16. Касрадзе В.Г., Гилязетдинова И.И., Куковинец О.С., Салимова Е.В., Налеухин И.В., Зайнуллин Р.А., Лобов А.Н., Спирихин С.Л., Галин Ф.З. Синтез дициклопропанов из 4,7,7-триметил-3-оксабицикло[4.1.0]гепт-4-ен-2-она // *ЖОрХ.*– 2007.– Т.43, №6.– С.838-842.
4. Mangas-Sanchez J., Sharma M., Cosgrove S. C., Ramsden J. I., Marshall J. R., Thorpe Th. W., Palmer R.B., Grogan G., Turner N. J. [Asymmetric synthesis of primary amines catalyzed by thermotolerant fungal reductive aminases]. *Chem. Sci.*, 2020, vol.11, pp.5052-5057.
5. Miftakhov M. S., Valeev F. A., Gaisina I. N. *Levoglucosenon: svoystva, reaktsii i ispol'zovaniye v organicheskom sinteze* [Levoglucosenone: the properties, reactions, and use in fine organic synthesis]. *Uspekhi khimii* [Russian Chemical Reviews], 1994, vol.63, pp.869-882.
6. [Levoglucosenone and Levoglucosans: Chemistry and Applications]. Ed. Z.J. Witczak. ATL Press, 1994, 220 p.
7. Sarotti A. M., Zanardi M., Spanevello R. A., Suarez A. G. [Recent applications of levoglucosenone as chiral synthon]. *Curr. Org. Synth.*, 2012, vol.9, pp.439-459.
8. Comba M. B., Tsai Y., Sarotti A. M., Mangione M. I., Suarez A. G., Spanevello R. A. [Levoglucosenone and its new applications: valorization of cellulose residues]. *Eur. J. Org. Chem.*, 2017, pp.590-604.
9. Faizullina L.K., Galimova Y.S., Valeev F.A. [Synthesis of purpurosamine TBDMS ether from cyrene]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2021, vol.57, no.10, pp.1628-1631.
10. Samet A.V., Yamskov A.N., Ugrak B.I., Semenov V.V. [Synthesis of heterocyclic systems with a carbohydrate fragment 4.* Unusual reactivity of levoglucosenone with respect to α -aminoazoles and β -dicarbonyl compounds]. *Russian Chemical Bulletin*, 1997, vol.46, no.3, pp.532-538
11. Gao J. M., Yang S. X., Qin J. C. [Azaphilones: chemistry and biology]. *Chem. Rev.*, 2013, vol. 113, pp. 4755-4811.
12. Khurana N., Sharma S.B., Jafri A.A., Sharma A.M. [Azaphilones: Their role in various biological activities]. *Asian J. Biomed. Pharmaceut. Sci.*, 2017, vol.7, pp.34-43.
13. Faizullina L.Kh., Khalilova Yu.A., Valeev F.A., Pavlov V.N., Samorodov A.V. [Preparation of the adduct of levoglucosenone and resorcinol and its *in vitro* antiplatelet and anticoagulant activity]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2021, vol.57, no.9, pp.966-969.
14. Word D.D., Shafizadeh F. [Bromination of levoglucosenone]. *Carbohydr. Res.*, 1981, vol.93, pp.284-287.
15. Degennaro L., Trinchera P., Luisi R. [Recent advances in the stereoselective synthesis of aziridines]. *Chem. Rev.*, 2014, vol.114, no.16, pp.7881-7929.
16. Kasradze V.G., Gilyazetdinova, I.I., Kukovinecs, O.S., Salimova E.V., Naleukhin I.V., Zainullin R.A., Lobov A.N., Spirikhin L.V., Galin F.Z. [Synthesis of dicyclopropanes from 4,7,7-trimethyl-3-oxabicyclo[4.1.0]hept-4-en-2-one]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2007, vol.43, no.6, pp.834-838.