

Ἄριθ.

ΕΠΙΣΗΓΗΣΙΣ

Ἐπί τῆς ἐπί διδακτορικῆς διατριβῆς τοῦ χημικοῦ κ. Στεφάνου Κάνστα
ὑπὸ τὸν τίτλον "Περὶ γλυκοζαμίνης καὶ γλυκοζαμινιτῶν".

Ἡ ὑπὸ κρίσιν διατριβὴ ἀφορᾷ εἰς ἓνα σημαντικὸν τομέα τῆς
Ὄργανικῆς Χημείας, εἰς τὸν τομέα τῶν ἀμινοσακχαρῶν, τὰ ὁποῖα ἀπὸ
τινος προσελκύουν τὸ ἀδιόπτωτον ἐνδιαφέρον τῶν χημικῶν καὶ βιολόγων.
Ἡ σημασία τῶν ἀμινοσακχαρῶν ἔγκειται ἀπὸ βιοχημικῆς μὲν ἀπόψεως
εἰς τὸ γεγονός ὅτι παράγωγα αὐτῶν παίζουν σπουδαῖον ρόλον εἰς
βιολογικὰ φαινόμενα, ἀπὸ καθαρῶς δὲ χημικῆς ἀπόψεως εἰς τὴν συνύπαρ-
ξιν ἐντὸς τοῦ αὐτοῦ μορίου ὁμάδων χαρακτηριστικῶν ἀμινοενώσεων καὶ
ὕδατανθράκων.

Ὁ ὑποψήφιος ἐντοπίζει τὸ ἐνδιαφέρον του εἰς τὸ πλεόν
σημαντικὸν ἀμινοσακχαρον, εἰς τὴν D-γλυκοζαμίνην καὶ ἀσχολεῖται
κατ' ἀρχάς μὲ χημικὰς τινὰς ἰδιορρυθμίας τῆς γλυκοζαμίνης ὀφειλομένης
εἰς τὴν ὑπαρξιν ἀμινομάδος εἰς "κρίσιμον" θέσιν τοῦ μορίου, δηλαδὴ
εἰς θέσιν 2.

Ἀπὸ μακροῦ εἶναι γνωστὸν, ὅτι εἰς 1,2-αμινοαλκοόλας,
ἀναλόγως τῶν ἐφαρμοζομένων συνθηκῶν (P_H κλπ.) λαμβάνει χώραν εὐχερῶς
μετακινήσεις ἀκυλομάδων ἀπὸ $O \rightarrow N$ ἢ καὶ τανάπαλιν $N \rightarrow O$. Ὅς πιθανὰ
ἐνδιόματα προϊόντα τῶν ἐνδομοριακῶν τούτων ἀντιδράσεων φέρονται
"ὀρθοοστερές" ἢ δξαζολίναι αἱ ὁποῖαι ὁμῶς ^{μόνον} ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν ἀφυδα-
τικῶν μέσων (ὡς π.χ. πενταχλωριούχου φωσφόρου κλπ.) εἶναι συνήθως δυ-
νατὸν νὰ ληφθοῦν. Ὁ συγγραφεὺς ἀποδεικνύει ὅτι ἐν ἀπὸ ἐτῶν εἰς τὸ
Ἐργαστήριον Ὄργανικῆς Χημείας ὑπὸ τῆς Κυρίας Φατάκη-Βουρβίδου
κατὰ τὴν ὑπὸ λίαν ἠπίας συνθήκας ἀκετόνασιν τῆς N-βενζουλογλυκοζα-
μίνης ἀπομονωθέν ἀνυδριτικὸν προϊόν εἶναι ἀναμφιβόλως δξαζολινικὸν
παράγωγον τῆς γλυκοζαμίνης καὶ μάλιστα παράγωγον φουρανικῆς δια-
τάξεως. Ἡ ἀπόδειξις τοῦ συντακτικοῦ καὶ σγερροχημικοῦ τύπου τῆς
νέας ταύτης δξαζολίνης βασίζεται εἰς διαδοχικὴν μετατροπὴν αὐτῆς εἰς
ἄλλα παράγωγα καὶ τέλος εἰς γλυκοζαμινιτὴν φουρανικῆς διατάξεως,
ἐπισφραγίζεται δὲ διὰ φυσικῶν μεθόδων, ἥτοι δι' ἀναλύσεως τοῦ φάσμα-
τος ἀπορροφήσεως εἰς τὸ υπέρυθρον. Ὅς ἐν ἐπί πλεόν ἀποτελέσμα

-και αξιολογον- των πειραμάτων τούτων προκύπτει μια μέθοδος παρασκευής εις χημικώς καθάρην κατάστασιν των άγνωστων μέχρι τούδε φουρανοζιτών της γλυκοζαμίνης.

Ακολουθως ο υποψήφιος ασχολείται με δεύτερον -και σπουδαιότερον- πρόβλημα, ήτοι την άνευρέσιν μεθόδων συνθέσεως γλυκοζαμινιτών πυρανικής διατάξεως, αι όποϊαι όμως να χαρούν άνευ επίπλοκων και να εξασφαλίζουν την επιθυμητήν προκαθορισμένην ποσείαν της αντιδράσεως. Η σημασία τοιούτων μεθόδων είναι έκδηλος έφ' όσον όλοι οι φυσικοι γλυκοζαμινίται, δισακχαρίται κλπ. έχουν πυρανικήν διάταξιν. Αί μέχρι τούδε έφαρμοσθείσαι μέθοδοι ως αναχαροῦσαι σχεδόν πάντοτε από N-ακετυλο ή N-βενζουλο παράγωγα έχουν περιωρισμένην μόνον σημασίαν, διότι δεν δύνανται να αποτρέψουν παραλλήλως χαροῦντα σχηματισμόν δεξαζολινών, προδόντων μετακινήσεως άκυλιαν N→O κλπ.

Πειράματα του υποψηφίου όπως χρησιμοποιήση δια το τελευταϊον τουτο πρόβλημα ως αρχικήν ουσίαν N-καρβοβενζοξυγλυκοζαμίνην δεν είχαν μέν το αναμενόμενον αποτέλεσμα, κατέδειξαν όμως, ότι και εις την περίπτωσιν ταύτην ή αντιδρασις χαρεί κυρίως προς την κατεύθυνσιν σχηματισμού δεξαζολίνης, ή οποια και άπερονάθη εις χημικώς καθάρην κατάστασιν. Ούτω εις τας ιδιορρυθμίας της γλυκοζαμίνης προσετέθη και μια νέα τοιαύτη.

Το πρόβλημα της συνθέσεως γλυκοζαμινιτών πυρανικής διατάξεως έλυθη τελικώς υπό του υποψηφίου δια χρησιμοποίησεως ως αρχικων ουσιων των μετά διφαινυλοφασφορικοῦ και διβενζυλοφασφορικοῦ δεξέος N-παραγώνων αυτής. Τα παράγωγα ταῦτα λόγω της συντάξεως των δεν επιτρέπουν μετακινήσιν ομάδων από N→O, οὔτε δύνανται να μετατραποῦν εις δεξαζολίνας. Ούτω αι κλασσικαι μέθοδοι συνθέσεως β-γλυκοζιτών -παρασκευή του 1-άλογονοπαραγώγου και επίδρασις αυτού επί δευενάσεων παρουσια άνθρακικοῦ άργύρου κλπ.- δύνανται να εφαρμοσθῶν πλέον άνευ κινδύνου και εἰς τας ως άνω N-φασφορυλοπαραγώνων. Η μετέπειτα απομάκρυνσις των προστατευτικων ομάδων, της διφαινυλοφασφορικῆς και της διβενζυλοφασφορικῆς, γίνεται δι' έξαιρετικώς ήπιας μεθόδου, ήτοι της καταλυτικῆς υδρογονολύσεως. Τα πειράματα ταῦτα άνοίγουν ταυτοχρόνως την οδόν δια την σύνθεσιν άμινοδισακχαριτών.

Κατά τας ως άνω έρεῦνας του υποψηφίου προέκυψεν σειρά άγνωστων μέχρι τούδε ενάσεων, αι όποϊαι περιγράφονται λεπτομερῶς και χαρακτηρίζονται πλήρως. Η σημασία όμως της άνά χειρας διατριβῆς δεν έγκειται εις άπλήν σύνθεσιν νέων ουσιων άνευ ιδιαιτέρου σημαντικού τινός σκοποῦ. Αί συνθέσεις αῦται περικλείουν το έξαιρετικώς σημαντικόν αποτέλεσμα της άνευρέσεως νέων και άποτελεσματικων μεθόδων συνθέσεως φουρανο- και πυρανο-γλυκοζαμινιτών ως και δημιουργίας προ-υποθέσεων περαιτέρω έπιτυχούς έρεῦνης εις το πεδιον των φυσικων

αμινοσακχάρων και γλυκοζαμινιτών. 'Αφ' ετέρου, εκ τῆς ἀπλῆς ἀναγνώ-
σεως τῆς παρουσίας, διατριβῆς, σχηματίζει κανείς ἀμέσως τὴν πεπώθησιν,
ὅτι ὁ ὑποψήφιος γνωρίζει ὅχι μόνον νὰ κινεῖται ἀνέτως εἰς τὴν
διεθνῆ βιβλιογραφίαν ἀλλὰ και νὰ διεξέρχεται ταύτην με κριτικὸν
πνεῦμα.

Δι' ὅλους τοὺς ἕνα λόγους ἔχω τὴν τιμὴν νὰ εἰσηγηθῶ τὴν
ἔγκρισιν τῆς αἰς ἕνα διατριβῆς.

Ὁ Εἰσηγητής

