The Rf values of these flavonoids by use of the upper layer of the three components system (50% ethyl acetate, 2% glacial acetic acid, and 50% distilled water) were as follows: quercetin 0.80, quercitrin 0.67, isoquercitrin 0.43 and rutin 0.10.

The spectra of these flavonoids extracted from the spot were identical with the spectra of original flavonoids.

These glycosides hydrolysed with dil. H_2SO_4 gave the quercetin, glucose and rhamnose spots by paper chromatography.

Isoquercitrin was detected on chromatogram by partial decomposition of rutin in alcoholic solution.

By this method, it is possible to separate and determine these flavonoids and study its chemical structure.

茶のアミノ酸に関する研究 (第 1 報)

ピロリドン カルボン酸からテアニンの合成

橋 爪 斌 (京都大学農産製造学研究室)

昭和 25 年 9 月 29 日 受理

Studies on the Amino Acids in Tea. Part 3. Synthesis of Theanine from Pyrrolidone Carboxylic Acid.

By Takeshi HASHIZUME. (Lab. of the Techn. Chem. of Agric. Products, Kyoto University)

天然 theanine は著者等⁽¹⁾が始めて合成し且つ之が L-glutamic acid γ -ethylamide である事を証明した。その後米國文献を入手して LICHTENSTEIN 及び GERTNER⁽²⁾等がそれ以前(1942 年)に著者等の研究とは無關係に glutamic acid から L-pyrrolidone carboxylic acid を造り、之に ethylamine 水溶液を作用させて glutamic acid γ -ethylamide を合成しているのを知った。併し同氏等は L-pyrrolidone carboxylic acid 2.5 g から僅かに L-glutamic acid γ -ethylamide 0.25 g を得ているに過ぎず、又その融點も 200° であつて天然或は我々の合成した theanine の mp. 217° より低い値を示している。著者はこの反應に於て ethylamine 水溶液の代りに無水 ethylamine を使用すれば更に好収量で theanine が得らるゝと考へて次の實驗 (Table 1) を行つた。

Table 1.

L-Pyrrolidone carboxylic acid は市販 glutamic acid を 150~160° に約 7 時間加熱後、水から再結して約 71% の収量で得られた。この物 1 g に無水 ethylamine 2 g を加え封管して室温(28~32°)に 14 日放置し、開管後内容物から未反應の ethylamine を回收し、残留物から無水酒精で未反應 pyrrolidone carboxylic acid を溶出すれば残留結晶物(粗 theanine) 0.51g(43.2%)を得る。この融點は 204~205° で、1 回熱水及び酒精から再結すると融點 217° となり、天然物(融點 217°)と混融するに融點降下を見ない。収量 0.42 g (35.6%)、又旋光度は $[\alpha]_{D}^{24} = +23.5^*$ で、天然物 $[\alpha]_{D}^{24} = +23.0$ と一致している。

このように著者が始めに想定した通り theanine の合成法としては無水 ethylamine を使用するのが著し

く収率を高める事が明かとなつた。又反應條件としては 14 日の外に 28 日及び 42 日の兩期間のものも試験したが収量には大差なかつた。その他加温(65°)で 7 日間の實驗も行つたがよい結果は得られなかつた。更に反應條件を變える事によつて theanine の収量は高める事が出来ると思うが、本法は多量の theanine の合成法としては著者等の最初の方法⁽¹⁾より簡單で収量も良く興味ある方法だと思ふ。

本報文を記するに當り御指導、御鞭撻を戴いた武居教授及び本實驗を實施した大阪瓦斯中央研究所の和藥研究課長にその御好意に對して厚く感謝の意を表する。

* 本旋光度測定に用ひた Hg 線の波長は主として 5461Å のものである

實 験

(1) L-Pyrrolidone carboxylic acid (II) : L-glutamic acid 50g を丸底コルベンに入れ 150~160° 油浴中にて glutamic acid が完全に溶解し, 最早発泡せず透明な液體となる迄加熱する. 反應終了迄に約 7 時間を要する. 反應液は磁製皿に取出し, よく攪拌し乍ら放冷すれば塊狀粗製 pyrrolidone carboxylic acid (mp. 141~5°) を得る. 收量 43.4 g (99.1%). 之に水 60 cc を加え, 70° 以下に加熱溶解後 desiccator 中に 1 夜放置する. この際 mp. 180~182° の結晶* 5.0 g を得る. 之を濾去した濾液を減壓濃縮し, 放置すれば mp. 155~6° の結晶 17g を得. 更にその濾液を減壓濃縮し放置すれば數回に亙り同様の結晶を得るが, 最後に得た結晶 7.4g は mp. 124~140° で非常に不純であるから II. の合成には mp. 155~6° の物を用いた. その收量 31.2 g (71.4%), $[\alpha]_D^{25} = -8.3$.

(2) L-Glutamic acid γ -ethyleamide (II) : L-pyrrolidone carboxylic acid 1.0 g に無水 ethylamine 2.0g (理論量の約 5.7 倍) を加え, 封管中 28~32° に放置した. この際反應時間と收量の關係を試験するため反應時間を 14 日, 28 日, 42 日とした. 反應終了後開管し過剰の ethylamine を稀鹽酸受器中に回収すれば無色の結晶を得る. 之に 99% 酒精約 10 cc を加え溶解する未反應 pyrrolidone carboxylic acid を濾去すれば粗 theanine の無色の結晶を得る. mp. 204~5° (分解), 收量 0.51 g (43.2%). 之を出るだけ少量の熱水に溶解し無水酒精を加えると無色の小針狀晶が析出する. mp. 217° (分解), 收量 0.42g (35.6%) $[\alpha]_{Hg}^{24}$ (主に 5461 Å) = +23.5. 尙上記の反應時間では收量に殆んど關係なく, 粗 theanine (mp. 204~5°) の收量は常に 0.5 g 前後である. 之を天然 theanine と混融するも融點降下を認めなかつた.

* この結晶は更に水から再結すれば mp. 182~3° となる. $[\alpha]_D^{25} = 0$ (水) で文獻記載の DL-pyrrolidone carboxylic acid の値と一致する.

(1) 酒戸, 橋爪, 岩本 農化, 23, 299 (1950)

(2) LICHTENSTEIN, N. and GERTNER, S. : J. A. C. S., 64, 102 (1942)

Summary

Natural theanine was first synthesized by the authors, and was proved to be L-glutamic acid γ -ethylamide (II). In these days the author studied a new synthetic method which was a modification of the LICHTENSTEIN's method, i. e. L-pyrrolidone carboxylic acid (I) was sealed with pure ethylamine, instead of its aqueous solution. This method was as follows :

By using this method, the author could synthesize theanine with 35.6% of the theoretical yield. Theanine obtained here has mp. 217° (decompose) and $[\alpha]_{Hg}^{24} = +23.5$. The mixture with natural theanine (mp. 217°) shows no depression of melting point.

椎茸種菌培養の際出現する有害菌に就て

住 江 金 之, 中 島 英 二

昭和 25 年 10 月 3 日 受理

On the Fungi which Spoil the Seed Culture of *Cortinellus edodes* s. ITO et MAI

By Kinshi SUMINOE and Eiji NAKASHIMA

椎茸の種菌を培養するには鋸屑と米糠とをまぜ, 或は更に木片をまぜて之を蒸煮し, 瓶に詰め椎茸の胞子を接種し, 綿栓して温所に置いて培養する. 此際往々青色の黴が浸入すると椎茸菌の發育が止まつて損害を蒙る. 著