

### Short Communication

## Nachweis von Tryptaminderivaten in Pilzen der Gattungen *Gerronema*, *Hygrocybe*, *Psathyrella* und *Inocybe*

J. GARTZ

Akademie der Wissenschaften, Institut für Biotechnologie, Leipzig, DDR

### Detection of Tryptamine Derivatives in Fungi of the Genera *Gerronema*, *Hygrocybe*, *Psathyrella* and *Inocybe*

Key Term Index: Psilocybin, psilocin, baeocystin, L-tryptophan; fungi

### Summary

Psilocybin and derivatives were found in methanolic extracts of two species of the genus *Gerronema*, in *Psathyrella* and in *Hygrocybe*. It is the first evidence of the occurrence of these alkaloids in the genera *Gerronema* and *Hygrocybe*. Only a few extracts of *Inocybe aeruginascens* Babos contain L-tryptophan. The presence of psilocybin and derivatives in three additional species of the genus *Inocybe* was also demonstrated.

Psilocybin konnte bis jetzt als Inhaltsstoff verschiedener Basidiomyceten der Gattungen *Psilocybe* und *Stropharia* (HOFMANN 1960), *Conocybe* (BENEDICT et al. 1962), *Pluteus* (SAUPE 1981), *Gymnopilus*, *Agrocybe*, *Psathyrella* (KOIKE et al. 1981), *Panaeolus* (POLLOCK 1976) und *Panaeolina* (ROBBERS et al. 1969) sowie neuerdings auch bei *Inocybe* (GARTZ 1985a) nachgewiesen werden. Bei einigen Arten gelang ebenfalls der Nachweis von Psilocin (HOFMANN 1960; POLLOCK 1976) und Baeocystin (GARTZ 1985b), wobei Psilocybin stets als Hauptalkaloid ermittelt wurde.

Hier wird nun über den Nachweis dieser Tryptaminderivate in weiteren Pilzarten berichtet.

Pilzmaterial: Es wurden Exsikkate folgender Pilzarten aus 4 Gattungen analysiert, die von den jeweils nachstehenden Fundorten stammten:

- |   |                      |
|---|----------------------|
| (1) <i>Gerronema fibula</i> (BULL. ex FR.) SINGER                                       | Neuseddin            |
| (2) <i>Gerronema swartzii</i> (FR. ex FR.) KREISEL                                      | Neuseddin            |
| (3) <i>Psathyrella candolleana</i> (FR.) A. H. SMITH                                    | Dübener Heide        |
| (4) <i>Hygrocybe psittacina</i> (SCHFF. ex FR.) WÜNSCHE<br>(f. <i>optima</i> R. SCHULZ) | Mansfeld             |
| (5) <i>Inocybe corydalina</i> QUELET  | Auenwald bei Leipzig |
| (6) <i>Inocybe calamistrata</i> GILLET  | Dübener Heide        |
| (7) <i>Inocybe haemacta</i> BERKELEY et BROOME  | Eisenach             |

Abkürzungen: DC, Dünnschichtchromatographie; HPLC, Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie

Tabelle 1. Vorkommen von Tryptaminderivaten in den untersuchten Pilzarten.

Pilzart	Psilocybin	Psilocin	Baeocystin	L-Tryptophan
1	×			×
2	×			×
3	×		×	
4	×	×		×
5	×		×	
6	×	×	×	×
7	×	×	×	

Vergleichsweise wurden auch 30 Exsikkate von *Inocybe aeruginascens* BABOS (Fundort: Potsdam) untersucht (GARTZ 1985a).

Die Extraktion der Pilze mit Methanol erfolgte entsprechend einer beschriebenen Methode (SAUPE 1981). Der dünn-schicht-chromatographische Nachweis der Tryptaminderivate in den methanolischen Extrakten wurde ebenfalls bereits beschrieben (GARTZ 1985a—c). Er basiert auf der Detektion der Substanzen mit Ehrlich-Reagenz unter Anwendung der 3 beschriebenen Laufmittel.

In der Tabelle 1 sind die Resultate der dünn-schichtchromatographischen Untersuchungen der Pilzarten dargestellt.

Alle 7 Pilzarten enthielten das Psilocybin als Hauptalkaloid. Relativ wenig Psilocybin wurde in *Psathyrella candolleana* und in *Hygrocybe psittacina* nachgewiesen. Durch semi-quantitative Abschätzung der Chromatogramme konnte für beide Pilzarten ein Gehalt von ca. 0,05% Psilocybin, berechnet auf die Trockenmassen ermittelt werden. Der Psiloeingehalt der *Hygrocybe*art war noch geringer und wurde nicht quantifiziert. In beiden Pilzarten wurde L-Tryptophan festgestellt, daß die biogenetische Vorstufe des Psilocybins darstellt (BRACK et al. 1961). In früheren Versuchen konnte in den methanolischen Extrakten von *Psilocybe semilanceata* (FR.) KUMM. L-Tryptophan nicht nachgewiesen werden (GARTZ 1985c). Es erwies sich, daß der Psilocybingehalt der letzteren Art (GARTZ 1986) bedeutend höher ist als bei allen hier untersuchten Arten. Aufgrund des sehr geringen Untersuchungsmaterials bei den kleinen *Gerronema*arten mußte auf eine exakte Quantifizierung verzichtet werden. Auffällig war die Gleichheit der Inhaltsstoffe beider Arten. Da *Gerronema swartzii* nur durch zusätzliche blaue bis schwärzliche Farbtöne von *Gerronema fibula* makroskopisch unterschieden werden kann und beide Arten am gleichen Standort vorkamen, ist eine Parallele zum Blauungsphänomen der *Psilocybe*arten anzunehmen. Bei der Untersuchung dieser Verfärbungen bei *Psilocybe semilanceata* zeigte sich, daß die blau verfärbten Fruchtkörper keine besondere Art darstellen und auch gleiche Inhaltsstoffe in ähnlichen Konzentrationen vorliegen (GARTZ 1986). Sollten zukünftige Untersuchungen ebenfalls eine Gleichheit der mikroskopischen Merkmale beweisen, was sich andeutet, dann müssen beide *Gerronema*arten taxonomisch vereinigt werden. Auch die fast immer auftretenden blaugrünen Verfärbungen der *Hygrocybe*art können durch den Nachweis der Indolalkaloide jetzt als Oxydationsprodukte des Psilocins oder anderer 4-substituierter Tryptamine

interpretiert werden. Der Nachweis des Psilocybins in der Psathyrellaart stimmt mit den Analysendaten bei japanischen Proben dieser Art überein (KOIKE et al. 1981).

Durch den Nachweis des Psilocybins in 3 weiteren Inocybearten sind zusätzliche Beweise für das Vorkommen von Indolalkaloiden bei Rißpilzen erbracht. Die 3 Arten enthielten, nach Abschätzung der Fleckengrößen auf dem DC, ähnliche Psilocybinmengen wie *Inocybe aeruginascens*, die nach DC- (GARTZ 1985a) und HPLC-Analysen (SEMERDŽIEVA et al. 1986) ungefähr ein Drittel der Mengen an Psilocybin wie *Psilocybe semilanceata* und *Psilocybe bohemica* ŠEBEK enthält. *Inocybe corydalina* wurde schon auf ihren Gehalt an ätherischen Ölen untersucht (SPECHER 1958), die Anwesenheit von Indolalkaloiden in den Pilzen wurde jedoch nicht nachgewiesen. Auch Extrakte von *Inocybe calamistrata* wurden bereits papierchromatographisch analysiert, ohne daß jedoch die mit Ehrlich-Reagenz erzeugten Färbungen definierten Indolderivate zugeordnet werden konnten (ROBBERS et al. 1964).

Bei der Analyse der 30 methanolischen Extrakte aus Exsikkaten von *Inocybe aeruginascens* wurden jeweils Psilocybin, Baecocystin und ein unbekanntes Indol-Derivat bei  $R_f = 0,13$  nachgewiesen, was mit früheren eigenen Befunden übereinstimmt (GARTZ 1985a). Nur in 5 Proben war L-Tryptophan zusätzlich vorhanden. Psilocin konnte mit der DC nicht nachgewiesen werden (GARTZ 1985a), mit der empfindlicheren HPLC war das Alkaloid jedoch nachweisbar (SEMERDŽIEVA et al. 1986).

Für die Gattungen *Gerronema* und *Hygrocybe* ist der Nachweis des Psilocybins ein Erstbefund.

Herrn G. DREWITZ, Caputh, sei herzlich für die Bestimmung und Überlassung von Pilzproben gedankt.

### Literatur

- BENEDICT, R. G., BRADY, L. R., SMITH, A. H., and TYLER, V. E.: Occurrence of Psilocybin and Psilocin in certain *Conocybe* and *Psilocybe* Species. *Lloydia* **25**, 156—159 (1962).
- BRACK, A., HOFMANN, A., KALBERER, F., KOBEL, H., and RUTSCHMANN, J.: Tryptophan als biogenetische Vorstufe des Psilocybins. *Arch. Pharm.* **66**, 230—234 (1961).
- GARTZ, J.: Vergleichende dünnschichtchromatographische Untersuchungen zweier Psilocybe- und einer halluzinogenen Inocybeart. *Pharmazie* **40**, 134 (1985a).
- GARTZ, J.: Zur Isolierung des Baecocystins aus den Fruchtkörpern einer Psilocybeart. *Pharmazie* **40**, 274 (1985b).
- GARTZ, J.: Zur Untersuchung von *Psilocybe semilanceata* (Fr.) KUMM. *Pharmazie* **40**, 506 (1985c).
- GARTZ, J.: Quantitative Bestimmung der Indolderivate von *Psilocybe semilanceata* (Fr.) KUMM. *Biochem. Physiol. Pflanzen* **181**, 113—120 (1986).
- HOFMANN, A.: Die psychotropen Wirkstoffe der mexikanischen Zauberpilze. *Chimia* **14**, 309—318 (1960).
- KOIKE, Y., WADA, K., KUSANO, G., NOZOE, S., and YOKOYAMA, K.: Isolation of Psilocybin from *Psilocybe Argentipes* and its Determination in Specimens of some Mushrooms. *J. Nat. Prod.* **44**, 362—265 (1981).
- POLLOCK, S. H.: Psilocybian mycetismus with special reference to Panaeolus. *J. Psychedelic Drugs* **8**, 43—57 (1976).
- ROBBERS, J. E., BRADY, L. R., and TYLER, V. E.: A Chemical and Chemotaxonomic Evaluation of Inocybe Species. *Lloydia* **27**, 192—202 (1964).

- ROBBERS, J. E., TYLER, V. E., and OLA'H, G. M.: Additional evidence supporting the occurrence of psilocybin in *Panaleolus foenicicii*. *Lloydia* **32**, 399—400 (1969).
- SAUPE, S. G.: Occurrence of psilocybin/psilocin in *Pluteus salicinus* (Pluteaceae). *Mycologia* **73**, 781—784 (1981).
- SEMERDŽIEVA, M., WURST, M., KOZA, T., and GARTZ, J.: Psilocybin in Fruchtkörpern von *Inocybe aeruginascens*. *Planta med.* **47**, im Druck (1986).
- SPECHER, E.: Ätherisches Öl in Pilzen. *Pharmazie* **13**, 218—220 (1958).

*Eingegangen* am 22. Oktober 1985; *revidierte Form akzeptiert* am 25. 11. 1985

Anschrift des Verfassers: Dr. J. GARTZ, Akademie der Wissenschaften, Institut für Biotechnologie, Permoserstraße 15, DDR - 7050 Leipzig.