

# Anitalkohol-Wirkstoff des Faltentintlings (*Coprinus atramentarius*) aufgeklärt

Autor(en): **Iten, Peter X.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische Zeitschrift für Pilzkunde = Bulletin suisse de mycologie**

Band (Jahr): **55 (1977)**

Heft 1

PDF erstellt am: **27.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-937344>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# SZP Schweizerische Zeitschrift für Pilzkunde

Offizielles Organ des Verbandes Schweizerischer Vereine für Pilzkunde  
und der Vapko, Vereinigung der amtlichen Pilzkontrollorgane der Schweiz

# BSM Bulletin Suisse de Mycologie

Organe officiel de l'Union des sociétés suisses de mycologie et de la Vapko,  
association des organes officiels de contrôle des champignons de la Suisse

---

**Redaktion:** Adolf Nyffenegger, Muristrasse 5, 3123 Belp, Tel. 031 81 11 51. Vereinsmitteilungen müssen bis am letzten Tag, literarische Einsendungen spätestens am 20. des Vormonats im Besitze des Redaktors sein, wenn sie in der laufenden Nummer erscheinen sollen.

**Druck und Verlag:** Druckerei Benteli AG, 3018 Bern, Tel. 031 55 44 33, Postcheck 30-321.

**Abonnementspreise:** Schweiz Fr. 23.-, Ausland Fr. 25.-, Einzelnummer Fr. 2.10. Für Vereinsmitglieder im Beitrag inbegriffen.

**Insertionspreise:** 1 Seite Fr. 200.-, ½ Seite Fr. 110.-, ¼ Seite Fr. 60.-.

**Adressänderungen:** melden Vereinsvorstände bis zum 2. des Monats an *Ernst Mosimann, Schulhausstrasse 15, 3076 Worb*.

**Nachdruck:** auch auszugsweise, ohne ausdrückliche Bewilligung der Redaktion verboten.

---

55. Jahrgang – 3018 Bern, 15. Januar 1977 – Heft 1  
*Sondernummer 102*

## **Antialkohol-Wirkstoff des Faltentintlings (*Coprinus atramentarius*) aufgeklärt**

Von Peter X. Iten, Schwerzenbach

### **Einleitung**

Der Falten- oder Knotentintling (*Coprinus atramentarius* [Bull. ex Fr.] Fr.) ist gekennzeichnet durch seinen büscheligen Wuchs, den silbrig-graubraunen, glockigen, längsgefurchten Hut (3–7 cm hoch) mit welligem Rand, die gedrängten, blassgrau gefärbten Lamellen, welche in der Reife tintenartig zerfliessen, und den weisslichen röhrigen Stiel (5–15 cm hoch) mit einer schwachen ringartigen Zone an der Basis. Der Pilz kommt in unserer Gegend häufig vor; man findet ihn vorzugsweise auf humusreichen Böden in Gärten, Wäldern oder an Wegrändern, seltener auch auf moderigen Baumstrünken. Jung ist er essbar, kann aber in Kombination mit Alkohol zu heftigen Vergiftungserscheinungen führen. Wegen dieser merkwürdigen Eigenschaft wird er unter Pilzkennern oft scherzhaft «Antialkoholikerpilz» genannt. Schon geringe Alkoholmengen, zum Beispiel ein Glas Wein oder ein Becher Bier, können eine Vergiftung auslösen, die sich durch charakteristische Rötung des Gesichts sowie der Hals- und Schulterpartie, durch Schwindel, Kopfschmerzen, Angstgefühl, beschleunigten Puls (100–140 Schläge/Min.) und oft auch durch Übelkeit und Erbrechen bemerkbar macht. Die Symptome treten meist wenige Minuten nach der Alkoholeinnahme auf und klingen normalerweise (auch ohne ärztliche Behandlung) innerhalb weniger Stunden wieder ab [1]. Die Vergiftung gilt – so unangenehm sie auch für die Betroffenen sein mag – als relativ harmlos und zeigt, soweit bekannt, auch keine Spätschädigungen. Die ärztliche Behandlung beschränkt sich in leichten Fällen auf die Beruhigung des Patienten, in schweren Fällen werden Vitamin C und Eisenpräparate intravenös oder Cystein (eine schwefelhaltige  $\alpha$ -Aminocarbonsäure) intramuskulär injiziert, womit die Blockierung des Acetaldehydabbaus (siehe später) aufgehoben werden kann. Zur Unterdrückung der peripheren Symptome wird intravenös appliziertes Benadryl empfohlen [2]. Für die Schweiz registrierten Thellung und Alder [3] im Verlaufe von 40 Jahren (1919–1958) 21 erkrankte Personen; dies entspricht rund einem Prozent aller festgehaltenen Pilzvergiftungsfälle. Todesfälle gab es keine; sie

sind generell äusserst selten und treten praktisch nur in ganz schweren Fällen bei kränklichen, älteren oder geschwächten Personen auf.

Ausser dem Faltentintling sind einige andere Pilzarten in den Verdacht geraten, eine gleiche oder ähnliche Antialkoholwirkung zu entfalten. Vereinzelt behauptungen, wonach auch der Schopftintling (*Coprinus comatus* [Müll.] S.F.Gray) diese Eigenschaft besitze [4], können mit grosser Sicherheit als widerlegt erachtet werden. Im Falle von *Coprinus insignis*, einer vornehmlich in Amerika beheimateten Art, kann als gesichert gelten, dass auch sie harmlos ist [5]. Die diesbezüglich bekannt gewordenen Vergiftungsfälle sind wahrscheinlich auf Verwechslungen mit *C. atramentarius* zurückzuführen, denn die beiden Arten sind nicht leicht auseinanderzuhalten. Gewissen Berichten zufolge soll auch der Glimmertintling (*Coprinus micaceus* [Bull. ex Fr.] Fr.) ähnliche Symptome hervorrufen [8]. Einzig die von R. Heim beschriebene, im tropischen Afrika vorkommende Tintlingsart *Coprinus erethistes* Heim bewirkt nachgewiesenermassen die gleiche Antialkoholreaktion wie der Faltentintling [5]. Ausserhalb der Familie der Tintlinge zeigen wahrscheinlich auch der Netzstielige Hexenröhrling (*Boletus luridus* Fr.) [4] und gewisse *Morcheln* [6] eine ähnliche Giftwirkung. M. H. Romagnesi [7] erwähnt einen Bericht von Imazeki, wonach der Keulenfüssige Trichterling (*Clitocybe clavipes* [Pers. ex Fr.] Kummer) kombiniert mit Bier oder Sake in Japan die gleiche Wirkung hervorrufe, wie sie bei uns vom Faltentintling her bekannt ist.

### **Zur Kontroverse um den zeitlichen Verlauf der Antialkoholreaktion**

Da das mit Alkoholaufnahme verbundene Auftreten einer Faltentintlingsvergiftung meist erst Stunden oder Tage nach der Pilzmahlzeit erfolgt, ist es nicht leicht gewesen, den kausalen Zusammenhang zwischen Pilz- und Alkoholeinnahme aufzudecken. So bezeichnen denn auch ältere Pilzbücher den Faltentintling als bedingungslos essbar. Meist wurde die Ursache der Vergiftung beim letzten Essen, das natürlich keine Pilze enthielt, gesucht; in manchen Fällen vermutete man gar, die eingenommenen alkoholischen Getränke seien verdorben gewesen.

Die ersten Berichte über Vergiftungen mit *C. atramentarius* dürften vermutlich von Bresadola [9] aus dem Jahre 1906 stammen, der damals glaubte, die Ursache der Giftwirkung in der schnellen Zersetzung dieses Pilzes suchen zu müssen. In der Zwischenzeit sind eine ganze Reihe von Vergiftungsfällen und Selbstversuchen beschrieben worden. Die Angaben über die zeitliche Staffelung von Pilz- bzw. Alkoholeinnahme sind darin recht unterschiedlich, teilweise sogar widersprüchlich ausgefallen. In der älteren Literatur, besonders aber in Übersichtsartikeln [10, 11, 12] wird angegeben, dass Alkoholkonsum *vor*, *während* oder bis 48 Stunden *nach* der Einnahme des Pilzgerichtes zu Vergiftungen führen kann. Leider wird aber gerade in diesen Arbeiten praktisch nie auf die Originalquellen verwiesen und beim Abfassen dieser Berichte vermutlich oft auch nicht darauf zurückgegangen. Neuere populärwissenschaftliche Pilzbücher, die sich besonders an den Pilzsammler und Pilzkonsumenten richten, drücken sich in dieser Beziehung recht unterschiedlich aus: Während Lange und Lange [13] sich mit einem largen «jung essbar, mit Alkohol genossen jedoch giftig, enthält Antabus<sup>1</sup>» zufriedengeben, präzisiert Schlittler im Silva-Buch Bd. 1 [14] den Zeitfaktor mit «während 24 Stunden keine alkoholischen Getränke».

Um den Stand unserer heutigen Kenntnisse über den Verlauf dieser Antialkoholreaktion zu illustrieren, sollen im folgenden die wichtigsten Ergebnisse zusammengefasst und nach phänomenologischen Kriterien geordnet dargestellt werden:

#### *Alkoholkonsum vor und während der Pilzmahlzeit*

In Selbstversuchen von P. H. List und H. Reith [15] hatte Alkoholeinnahme (1 dl Rotwein und 40 ml Gin) unmittelbar nach der Pilzmahlzeit zu keinerlei Reaktionen geführt. Erst die weitere

---

<sup>1</sup> Überholte, unrichtige Angabe, wonach der Faltentintling Antabus enthalte. (Vgl. dazu den nächsten Abschnitt dieses Artikels.)

Konsumation eines Glases Bier nach 16 Stunden ergab ein leichtes Unwohlsein, während ein zusätzliches Glas Wein 24 Stunden nach dem Pilzgericht starke Übelkeit und Erbrechen auslöste. Bei einem weiteren Fall, den F. Thellung beschrieb [16], hatte ein Pilzliebhaber zu einem Falteintintlingsgericht, bestehend aus etwa 500 g Frischpilzen, ein Glas Apfelmost und nachher eine Tasse schwarzen Kaffees mit einem Gläschen Obstschnaps getrunken. Nach zwei Stunden traten die üblichen Vergiftungsanzeichen auf und klangen in den nächsten Stunden wieder vollkommen ab. Am nächsten Mittag wiederholten sich die Symptome nach dem Genuss von nur  $\frac{1}{4}$  Gläschen Schnaps, dauerten diesmal aber nur eine Viertelstunde an.

Beschreibungen von Vergiftungsfällen oder Selbstversuchen, die auf Alkoholkonsum vor der Pilzmahlzeit gründen – und wie sie R. W. Buck [10] in einem Übersichtsartikel (allerdings ohne Literaturangabe) erwähnt –, sind mir keine bekannt.

#### *Alkoholeinnahme nach der Pilzmahlzeit*

Die meisten Beschreibungen von Falteintintlingsvergiftungen berichten von Antialkoholreaktionen, die erst einige Stunden oder sogar Tage nach dem Pilzkonsum in Erscheinung treten. Ein erstes Beispiel wurde im vorangehenden Abschnitt bereits erwähnt; weitere Veröffentlichungen berichten von Vergiftungen, die auf Alkoholgenuss nach 4 Stunden (mit Wiederholung nach 24 Stunden) [17], 6 Stunden (mit Wiederholung in abnehmender Stärke bei den drei folgenden Mahlzeiten) [18], 20 Stunden [19] und 24 Stunden [15, 20] zurückzuführen sind. Noch später auftretende Reaktionen beschrieb W. Süss [18] anhand eines Selbstversuchs, bei dem er an zwei aufeinanderfolgenden Abenden je ein kleines Plättchen Falteintintlinge gegessen hatte und am nächsten Abend (3. Tag) 3 dl Bier getrunken hatte. Zwei Stunden darauf setzten die üblichen Vergiftungssymptome ein und hielten rund eine Stunde an. Am Abend des 5. Tages führte das Trinken von Wein zu keinen spürbaren Folgen, während am Tag darauf – also ganze vier Tage nach der letzten Falteintintlingsmahlzeit – sich die Vergiftungserscheinungen nach dem Genuss eines Glases Most und eines Kaffees mit Obstbranntwein in abgeschwächter Weise wiederholten.

#### *Der Einfluss der Pilzzubereitung*

W. Süss [18] berichtete von zwei Personen, die in Wein gekochte Falteintintlinge assen und am Ende der Mahlzeit Herzklopfen, Hitzegefühl im Kopf, auf 130–150 Schläge/Min. erhöhten Puls und dunkelrote Färbung von Kopf, Hals und Schultern verspürten. Nach einiger Zeit verschwanden die Erscheinungen. Als später diese Tintlinge ohne Wein zubereitet wurden, zeigten sich keine Nebenerscheinungen mehr. Anhand dieser Beobachtungen lässt sich allerdings nicht sagen, ob die Vergiftung auf die kombinierte Einnahme von Alkohol und Falteintintlingen oder auf eine Wirkung des Alkohols im Laufe des Kochprozesses – zum Beispiel durch verstärktes Herauslösen des wirksamen Giftstoffes usw. – zurückzuführen ist.

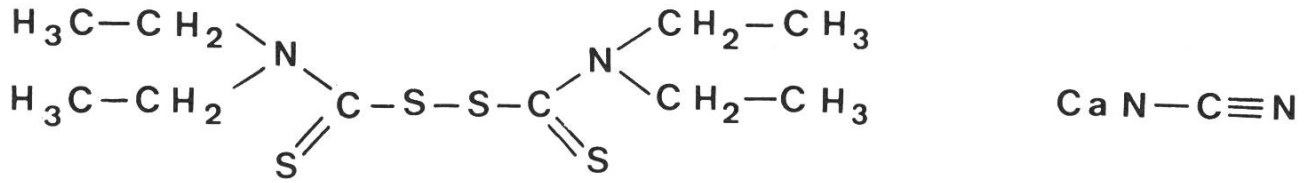
P. H. List und H. Reith [15] konnten in Selbstversuchen zeigen, dass im Gegensatz zu rohen Falteintintlingen nur gekochte Exemplare eine Antialkoholreaktion auslösen. Sie interpretierten dieses Verhalten dadurch, dass möglicherweise der Wirkstoff aus ungekochtem, relativ hartem Pilzgewebe vom Verdauungstrakt gar nicht resorbiert werden kann, oder dass erst durch den Kochprozess der eigentliche Wirkstoff durch eine chemische Umwandlung entsteht.

#### **Coprin – nicht Antabus –, der Wirkstoff des Falteintintlings**

Im Jahre 1956 berichteten die tschechischen Forscher J. Simandl und J. Franc [21], sie hätten aus dem Tetrachlorkohlenstoff-Extrakt des Autolysats von *Coprinus atramentarius* eine Substanz isolieren können, die sie als *Antabus* (Tetraäthylthiuramdisulfid, Disulfiram) (vgl. Formelschema 1) identifiziert hätten. Damit schien die für die Antialkoholreaktion verantwortliche Substanz gefunden zu sein, denn Antabus ruft in Kombination mit Alkohol eine praktisch gleich verlaufende Vergiftung hervor [22]. Neben Antabus kennt man noch andere chemische Stoffe mit

dieser Eigenschaft, zum Beispiel traten in Kalkstickstoffwerken Vergiftungen bei Arbeitern auf, die teilweise sogar tödlich verliefen und deren Ursache eindeutig auf das Einatmen von Kalkstickstoffstaub zurückzuführen war [23]. Kalkstickstoff (Kalziumcyanamid) (vgl. Formelschema 1) wurde aber nie im Faltentintling nachgewiesen.

*Formelschema 1.* Stoffe mit Antialkoholwirkung.

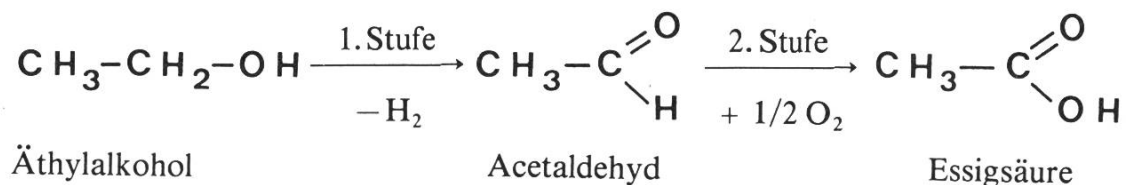


Tetraäthylthiuramdisulfid  
(Antabus)

Kalziumcyanamid  
(Kalkstickstoff)

Bei der Antabus-Alkohol-Reaktion liegt die Ursache der Vergiftung allem Anschein nach in einer Anhäufung von Acetaldehyd im Blut. Im gesunden menschlichen Organismus erfolgt die Entfernung des Alkohols aus dem Körper durch einen in der Leber stattfindenden und in zwei Stufen ablaufenden enzymatischen Prozess (Abbau pro Std. zirka 0,15‰): Zunächst wird der Äthylalkohol zu Acetaldehyd dehydriert und dieser anschliessend zu Essigsäure oxydiert (vgl. Formelschema 2). Antabus und – wie Coldwell, Genest und Hughes [24, 25] in Tierversuchen mit Mäusen zeigen konnten – auch der Faltentintling greifen in den Alkoholabbau derart ein, dass sie spezifisch die zweite Stufe blockieren, was zu einer Anhäufung von giftigem Acetaldehyd im Blut und zu den bekannten, oben geschilderten Vergiftungssymptomen führt. In schweren Fällen übersteigt der Acetaldehydspiegel des Blutes den Wert von 5 µg/ml. Tetraäthylthiuramdisulfid hat dank seiner relativ harmlosen Antialkoholreaktion unter der Markenbezeichnung Antabus, Exhorran, Dipsam oder Temposil Eingang in die Medizin gefunden und wird – heute wegen seiner Nebenwirkungen allerdings immer weniger – zur Behandlung von Alkoholikern angewendet. Dabei genügt zweimalige Verabreichung des Medikamentes in der Woche, um beim Entwöhnungswilligen schon nach geringer Alkoholeinnahme Übelkeit und Erbrechen hervorzurufen.

*Formelschema 2.* Der enzymatische Abbau von Äthylalkohol in der menschlichen Leber. Die wirksamen Enzyme sind in der 1. Stufe die Alkoholdehydrogenase und in der 2. Stufe die Acetaldehydoxydase.



Der Befund von Simandl und Franc, wonach der Faltentintling Antabus enthalte, konnte von den beiden Arbeitsgruppen P. H. List und H. Reith [15] sowie J. K. Wier und V. E. Tyler [22] unabhängig voneinander und im gleichen Jahr (1960) widerlegt werden. Es zeigte sich, dass Simandl und Franc bei der papierchromatographischen Untersuchung des Faltentintlingsextraktes vermutlich eine Substanz, die gleich weit wanderte wie das als Referenz aufgetragene Antabus, fälschlicherweise für dieses hielten. List und Reith gelang es, durch Anwendung der Dünnschichtchromatographie nach Stahl diesen Irrtum aufzudecken. Ausserdem wies der nach Vorschrift der Tschechen hergestellte Tetrachlorkohlenstoff-Extrakt keinen Schwefelgehalt auf, wodurch die Anwesenheit von Antabus zusätzlich ausgeschlossen werden konnte. Antabus muss

demnach weiterhin als rein synthetische, in der Natur bisher nicht aufgefundene Verbindung angesehen werden.

In der Folgezeit wurde es überraschend ruhig um die Erforschung des Faltentintling-Giftes. Wer sich die Mühe nimmt, im grossen Sammelwerk der chemischen Weltliteratur – den «Chemical Abstracts» – die darauffolgenden 16 Jahre bis zur Gegenwart durchzukämmen, wird aufs gründlichste enttäuscht. Unter dem Stichwort «*Coprinus atramentarius*» finden sich einzig drei Arbeiten, die sich mit der Wirkung dessen Pilzgiftes befassen. Die Publikationen berichten über die Antialkoholreaktion bei Mäusen [24, 25] bzw. Kaninchen [26], nicht aber über Versuche zur Isolierung oder Identifizierung des Pilzgiftes.

Den Schweden Barkman und Perman [26] gelang es 1963, ein Testsystem an Kaninchen auszuarbeiten. Den Tieren wurde eine Faltentintlingssuspension durch einen Magentubus verabreicht. Vier Stunden später spritzte man eine verdünnte Alkohollösung intravenös ein und konnte einen signifikanten Abfall des Blutdruckes bei unverändertem Puls beobachten. Dieses andersartige Verhalten des tierischen Organismus gegenüber dem menschlichen lässt vermuten, dass der Vergiftungsmechanismus bei Tier und Mensch verschieden ist und solche Ergebnisse nur mit höchster Vorsicht auf den Menschen übertragen werden dürfen. Auch Antabus und Kalkstickstoff rufen beim Kaninchen die gleichen Effekte hervor. Bei Mäusen konnten Coldwell, Genest und Hughes [24, 25] durch kombinierte Verabreichung von Faltentintlingssuspensionen und Alkohol eine verlängerte Schlafperiode, verminderte Reflexe sowie erhöhte Acetaldehyd- und Alkoholspiegel im Blut der Versuchstiere beobachten.

Die Tierversuche hatten unter anderem den Zweck, ein Testsystem zu schaffen, das es erlaubt, bei der Auftrennung von Faltentintlingsextrakten die Fraktionen, die den Giftstoff enthalten, ausfindig zu machen. Tierversuche haben in der Pilzchemie schon oft zum Erfolg geführt, so beispielsweise bei der Isolierung des Fliegenpilzgiftes *Muscarin* aus *Amanita muscaria* (L.) Hooker durch C.H. Eugster und P.G. Waser [27] mittels Aktivitätstests am isolierten Froschherz. Im Falle des Faltentintlings schien es besonders schwierig zu sein, einen geeigneten Tierversuch zu finden, so dass Oettel (s. in [15]) sogar vorschlug, bei der Auftrennung von Pilzextrakten die einzelnen Fraktionen im Selbstversuch zu testen.

Der Eigenartigkeit wegen soll noch ein – allerdings unfreiwilliger und kurios anmutender – «Tierversuch» mit Kühen erwähnt werden. Vier Tiere hatten, wie H. Cléménçon [28] berichtet, mit Faltentintlingen durchsetztes Futter verzehrt und waren anschliessend an Blähungen erkrankt. Nachdem ein Mittel dagegen nichts nützte, griff der beunruhigte Bauer zu einem «alterproben Hausmittel» und flösste einer Kuh ungefähr einen halben Liter selbstgebrannten Kirsch ein. Dies bewirkte nach kurzer Zeit eine derart heftige Vergiftung, dass der herbeigerufene Tierarzt eine Notschlachtung vornehmen musste.

### **Isolierung und Strukturaufklärung von Coprin**

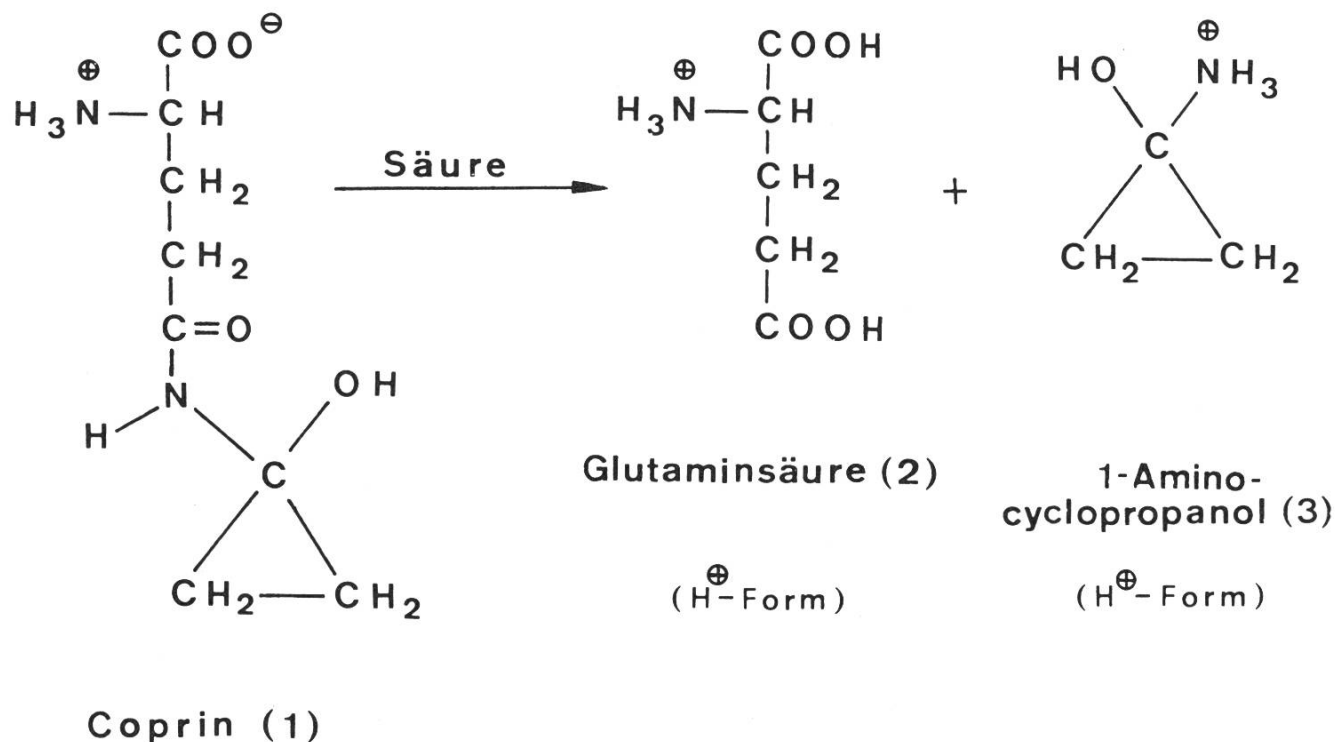
Erst Ende 1975, also rund 20 Jahre nach dem vermeintlichen Nachweis von Antabus im Faltentintling, ist es nun dem schwedischen Chemikerteam P. Lindberg, R. Bergman und B. Wickberg vom Lund Institute of Technology gelungen, die aktive Komponente aus *Coprinus atramentarius* zu isolieren und in ihrer Struktur aufzuklären [29]. Offenbar unabhängig davon, jedoch auf einem anderen Weg, waren die Amerikaner G.M. Hatfield und J.P. Schaumberg [30] praktisch gleichzeitig zu mehr oder weniger den selben Ergebnissen gekommen<sup>2</sup>.

---

<sup>2</sup> Der Forschungsbericht von Lindberg et al. [29] wurde am 16. September 1975 zur Publikation eingereicht, derjenige von Hatfield und Schaumberg [30] am 14. Oktober 1975. Die letztgenannten Autoren erfuhren erst bei der Durchsicht der Korrekturfahnen ihrer eigenen Arbeit von der schwedischen Publikation. Korrekterweise übernahmen sie den Namen «Coprin» für das Faltentintlinggift.

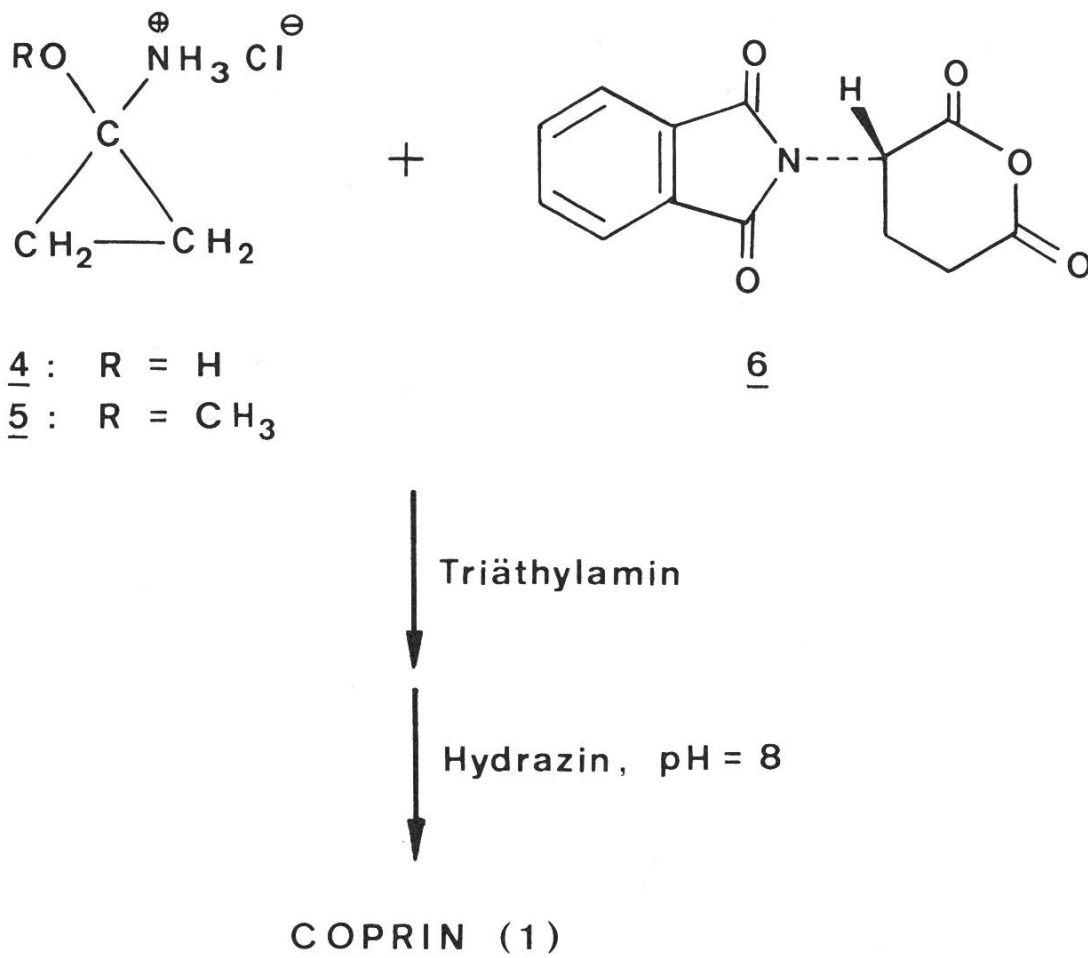
Zunächst soll aber die Arbeit der schwedischen Chemikergruppe, die unter der Leitung von Professor Wickberg steht, näher erörtert werden: Der Giftstoff wurde aus tiefgekühlt gelagerten Faltenpilzen durch Extraktion mit Alkohol und anschließender Auftrennung an Ionentauschern gewonnen. Aus einem Kilogramm Frischpilze wurden 90 mg reiner Giftstoff, der von den Autoren *Coprin* genannt wurde, erhalten. Zur Lokalisierung der wirksamen Substanz wurde ein eigens für diese Zwecke entwickelter, spezifischer Test an Ratten angewandt. Es konnte gezeigt werden, dass Coprin für die Antialkoholreaktion des Faltenpilzes allein verantwortlich ist. Die chemische Strukturaufklärung ist durch folgende Daten und Experimente gekennzeichnet: Die Verbrennungsanalyse ergab eine Summenformel von  $C_8H_{14}N_2O_4$ , saure Hydrolyse (vgl. Formelschema 3) von Coprin (1) lieferte als Hauptprodukt Glutaminsäure (2), eine  $\alpha$ -Aminocarbonsäure, welche als Bestandteil vieler Eiweissstoffe in der Natur und auch in unserer Nahrung häufig anzutreffen ist, und als zweite Komponente 1-Amino-cyclopropanol (3), eine Verbindung, die bisher als Teil eines Naturstoffes noch nie aufgefunden worden ist. In Kombination mit der alkalischen Hydrolyse, der reduktiven katalytischen Spaltung und der kernresonanzspektroskopischen Untersuchung konnte die Struktur von Coprin als *N*<sup>5</sup>-(1-Hydroxycyclopropyl)-L-glutamin (1) ermittelt werden. Auch die Synthese dieses neuartigen Pilzgiftes ist dem schwedischen Chemikerteam unter der Leitung von Prof. Wickberg bereits gelungen (vgl. Formelschema 4): 1-Hydroxy-cyclopropanol (4) oder 1-Methoxy-cyclopropanol (5) wurden mit N-Phthaloyl-L-glutaminsäure-anhydrid (6) unter Zusatz von Triäthylamin umgesetzt. Anschliessende Abspaltung der Phthaloyl-Schutzgruppe mit Hydrazin lieferte synthetisches Coprin; seine Eigenschaften und Wirkungen stimmen mit dem aus Pilzen isolierten exakt überein. Die gelungene Synthese darf als Beweis der aus Abbaueversuchen hergeleiteten Strukturformel von Coprin gelten.

Formelschema 3. Saure Hydrolyse von Coprin nach Wickberg et al. [29].



Abschliessend sollen auch die Ergebnisse der amerikanischen Chemikergruppe Hatfield und Schaumberg [30] kurz aufgezeigt werden. Diesen Autoren gelang es, durch systematisch durchgeführte Extraktionsversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln und unter Anwendung des von Coldwell et al. [25] ausgearbeiteten Testsystems mit Mäusen die aktive Komponente des Falten-

Formelschema 4. Synthese von Coprin nach Wickberg et al. [29].



tintlings im Wasserextrakt zu lokalisieren. Zur Isolierung des Coprins verwendeten sie nacheinander die Anionentauscher-, die Kieselgel- und die Sephadex-G-10-Chromatographie. Das so gewonnene Coprin konnte nicht kristallisiert werden. Anhand der spektroskopischen Daten (UV, IR, MS, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR) sowie der Ergebnisse aus Hydrolyseversuchen (10prozentige Salzsäure, 60°, 5 Std.), bei welchen Glutaminsäure (2) und neu auch Propionsäure (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH) als Produkte gefunden wurden, leiteten die Autoren für Coprin die gleiche chemische Struktur ab, wie sie wenig früher schon von Lindberg et al. gefunden worden war.

Um die Art und Weise, wie Coprin das den Alkohol abbauende Enzymsystem hemmt, zu studieren, isolierten die Amerikaner ein Rohenzym aus Mäuseleber, welches den beim Alkoholabbau entstehenden Acetaldehyd weiter abbaut (vgl. 2. Stufe beim Formelschema 2) und von dem man weiss, dass es durch Antabus in seiner Alkoholabbautätigkeit gehemmt wird. Interessanterweise und im Gegensatz zu den Ergebnissen bei Tierversuchen zeigte Coprin (selbst in Konzentrationen von 1 mg/ml) jedoch keine hemmende Wirkung auf den Acetaldehydabbau. Eine mögliche Erklärung dieses unerwarteten Verhaltens bei In-vitro-Versuchen<sup>3</sup> wäre, dass Coprin in vivo<sup>3</sup> zunächst chemisch umgewandelt würde und erst in dieser veränderten Form als Hemmstoff aktiv werden könnte.

<sup>3</sup> Mit «in vitro» bezeichnet man (im Gegensatz zu «in vivo») Versuche, die ausserhalb des lebenden Organismus durchgeführt werden (sogenannte Reagenzglasversuche).



## Ausblick

Mit der Aufklärung des Faltentintling-Giftes tritt dessen Erforschung in eine neue Phase. Probleme und offene Fragen, wie zum Beispiel die Langzeitwirkung gegenüber Alkohol – es wurde ein Fall bekannt, bei dem Alkoholeinnahme 4 Tage nach der Pilzmahlzeit noch zu einer leichten Vergiftung führte – oder die Frage, warum im Gegensatz zu roh gegessenen Pilzen nur gekochte die Antialkoholreaktion auslösen, dürften ihre Antwort finden. Wird der Giftstoff erst durch den Kochprozess gebildet? – oder wird er dadurch aus dem Pilzgewebe herausgelöst oder in eine resorbierbare Form übergeführt? – und warum verstreicht normalerweise eine Latenzzeit von etwa 24 Stunden von der Pilzmahlzeit bis zur vollen Entfaltung der Giftwirkung gegenüber Alkohol? Dies alles sind weitere und noch offene Fragen.

Gezielte Untersuchungen über die Verbreitung von Coprin in anderen Pilzarten werden möglich, und synthetisch hergestelltes Coprin erlaubt es, die biochemischen Vorgänge, insbesondere aber den Chemismus der Vergiftung und die Art der Hemmung der enzymatischen Oxydation des Acetaldehyds zu Essigsäure *in vitro* und *in vivo* zu studieren und die pharmakologischen Auswirkungen des Giftes auf den menschlichen Organismus zu untersuchen. Im Hinblick auf die vielen widersprüchlichen Ansichten und Resultate in der Literatur bezüglich der zeitlichen Staffelung von Pilz- bzw. Alkoholeinnahme und deren Giftwirkung bleibt es nach wie vor unerlässlich, möglichst viele wissenschaftlich exakt aufgezeichnete Vergiftungsfälle zu sammeln oder allenfalls Selbstversuche durchzuführen, um die noch bestehenden Widersprüche aus der Welt zu schaffen, und um dem Pilzsammler und Pilzliebhaber, dem Pilzkontrolleur und dem wissenschaftlich engagierten Mykologen endlich klar sagen zu können, ob, oder wie lange vor, während und nach dem Faltentintlingsmahl Alkohol getrunken werden darf. Man wird kaum darum herumkommen, durch Selbstversuche die Verhältnisse im menschlichen Organismus, speziell die Veränderung des Acetaldehyd- und des Alkoholspiegels im Blut, während einer Vergiftung zu analysieren und aufzuklären. Ferner sind körperliche Konstitution, Art der Pilzubereitung und die Menge der eingenommenen Pilze bzw. des getrunkenen Alkohols zu berücksichtigen. Es ist auch durchaus denkbar, dass Coprin – wie seit langem schon Antabus – eines Tages einen Platz als Medikament im Kampf gegen den Alkoholismus einnehmen könnte.

## Literaturverzeichnis

- 1 A. E. Alder, Deutsche Med. Wochenschrift 86, 1121 (1961).
- 2 H. Zimmermann, H. Clémenton und H. Küng, Schw. Z. f. Pilzk. 50, 82 (1972).
- 3 A. E. Alder, Schweiz. Z. f. Pilzk. 38, 65 (1960).
- 4 L. Zeitlmayr, Knauers Pilzbuch S. 65/145, Droemer, München 1955.
- 5 R. Heim, Champignons toxiques et hallucinogènes, S. 147ff., N. Boubée, Paris 1963.
- 6 J. W. Groves, Mycologia 54, 779 (1964).
- 7 M. Romagnesi, Bull. Soc. Mycol. France 80, 259 (1964).
- 8 F. Smotlacha, Atlas hub, S. 175, Melantrich, Prag 1952, und G. Domar, A. Fredga und H. Linderholm, Acta Chem. Scand. 3, 1441 (1942), sowie Chem. Abstr. 44, 10025 (1950).
- 9 G. Bresadola, I funghi mangerecci e velenosi, Scotoni, Trient 1906.
- 10 R. W. Buck, New Engl. J. Med. 265, 681 (1961).
- 11 V. E. Tyler, Jr., Progress in Chem. Toxicology Vol. 1, S. 356, Academic Press Inc., New York 1963.
- 12 R. G. Benedict, Microbial Toxins Vol. 8, S. 310, Academic Press Inc., New York 1972.
- 13 J. E. Lange und M. Lange, Pilze, BLV-Bestimmungsbuch 3. Aufl., S. 136, BLV, München 1967.
- 14 J. Schlittler und F. Waldvogel, Pilze Band 1, S. 78, Silva-Verlag, Zürich 1972.
- 15 P. H. List und H. Reith, Arzneim.-Forsch. (Drug Res.) 10, 34 (1960).
- 16 F. Thellung, Schw. Z. f. Pilzk. 9, 94 (1931).
- 17 A. C. Copper, Nederlands Tijdschrift voor Geneeskund 95, 791 (1951).

- 18 W. Süss, Z. f. Pilzkunde, Deutschland, 15, 54 (1936).
- 19 W. A. Reynolds und F. H. Lowe, New Engl. J. Med. 272, 630 (1965).
- 20 I. Fischer, Svenska Läkartidningen 42, 2513 (1945).
- 21 J. Simandl und J. Franc, Chemické listy 50, 1862 (1956) und Coll. Czechoslov. Chem. Commun. 22, 331 (1957).
- 22 J. K. Wier und V. E. Tyler, Jr., J. Amer. Pharm. Ass., Sci. Ed. 49, 426 (1960), vgl. Chem. Abstr. 54, 21329b (1960).
- 23 F. Hauschild, Arch. f. Toxikol. 14, 311 (1953).
- 24 K. Genest, B. B. Coldwell und D. W. Hughes, J. Pharm. Pharmac. 20, 102 (1968).
- 25 B. B. Coldwell, K. Genest und D. W. Hughes, J. Pharm. Pharmac. 21, 176 (1969).
- 26 R. Barkman und E. S. Perman, Acta pharmacol. et toxicol. 20, 43 (1963).
- 27 C. H. Eugster und P. G. Waser, Experientia 10, 298 (1954), und C. H. Eugster, Helv. Chim. Acta 39, 1002 (1956).
- 28 H. Cléménçon, Schw. Z. f. Pilzk. 40, 170 (1962).
- 29 P. Lindberg, R. Bergman und B. Wickberg, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1975, 946.
- 30 G. M. Hatfield und J. P. Schaumberg, Lloydia 38, 489 (1975).

## **Pycnoporellus fulgens (Fr.) Donk, Hygrophorus persicolor Ricek 1974, Russula pumila Rouzeau & Massart – drei seltene oder weitgehend übersehene Makromyceten in Süddeutschland erstmals nachgewiesen**

Von German J. Krieglsteiner, Durlangen

### **1. Pycnoporellus fulgens (Fr.) Donk – ein Neufund für Deutschland!**

Herr Kurt Kauderer, Mitglied der Arbeitsgemeinschaft Mykologie Ostwürttemberg (AMO), schrieb mir am 27. Juli 1976, ich möge ihn doch besuchen, er habe von einer Vogesen-Reise eine Menge Porlinge mitgebracht. Ich fand bei ihm eine Reihe verschiedenst geformter Zunderschwämme von Buche und Birke, dazwischen Rotrandige Schichtporlinge, Glänzende und Flache Lackporlinge, Fichten- und Tannenblättlinge, Birkenporlinge, Fenchelporlinge, gerade recht für eine für Ende August geplante Ausstellung. Dazwischen lag ein mir unbekannter kleiner, weicher, von Maden an zwei Stellen angefressener, orangebrauner Porling mit radial faseriger Oberfläche, den ich auf den ersten Blick, da weich und offenbar einjährig, bei *Hapalopilus* oder *Pycnoporus* ansiedelte. Mit Kalilauge färbte die Trama und auch die Hutoberfläche schön dunkelweinrot um, was meinen Verdacht auf *Hapalopilus spec.* bestärkte, doch brachte mich der vage Hinweis in Kreisel (1961) nicht viel weiter: ? *Hapalopilus fibrillosus* (P. Karsten) Bond. & Singer. So schickte ich den Pilz an Dr. H. Jahn (Detmold) und bat um Bestimmung.

Der Fundort liegt etwa 50 km südwestlich von Kehl/Strassburg, in einem *Abieto-Fagetum* mit Fichten, MTB 75-08, und der Fund stammt von einer liegenden, morschen Tanne (*Abies alba*). – Noch bevor die Bestimmung durch Dr. Jahn eingetroffen war, fanden wir am 21. 8. 1976 denselben Pilz auf der Ostalb, zwischen Geislingen und Heidenheim (Stubersheimer Alb) an einem *Picea-abies*-Stumpf, 660 m NN, MTB 74-25; und anlässlich unseres Pilzwochenendes vom 28.–30. 8. 1976 wurde der Pilz gleich nochmal von Mitgliedern der AMO gefunden, an liegendem Stamm eines Nadelbaumes; vier Fruchtkörper, von denen einer entnommen und mir gezeigt wurde. Während der Pilzausstellung ging dieses Exemplar jedoch verloren. Als am 20. 9. 1976 die Bestimmung des ersten (Vogesen-)Exemplares durch Dr. Jahn eintraf und auf *Pycnoporellus fulgens* lautete, sandten wir gleich das zweite, und auch dies wurde bestätigt. Nun galt es, für das verlorengegangene Stück aus dem Inneren Schwäbisch-Fränkischen Wald bei Schwäbisch Gmünd Ersatz zu schaffen, und so suchten wir die angegebene Fundstelle trotz des Hinweises