

Coprin in *Boletus torosus*:

Beruht die angebliche Alkoholunverträglichkeit durch den Verzehr des Netzstieligen Hexenröhrlings (*Boletus luridus*) auf einer Verwechslung?

ULRICH KIWITT & HARTMUT LAATSCH*

Institut für Organische Chemie, Universität Göttingen,
Tammannstraße 2, D-37077 Göttingen

Eingegangen am 18.6.1994

Herrn Prof. Dr. W. Lüttke zum 75. Geburtstag gewidmet

U. Kiwitt & H. Laatsch* (1994) - Coprine in *Boletus torosus*: Is the alleged alcohol hypersensitivity by ingestion of *B. luridus* caused by a mistake? - Z. Mykol. 60(2): 423 - 430.

Key Words : Coprin, *Boletus luridus*, *Boletus torosus*, Antabus, Alcohol sensitivity

S u m m a r y : The basidiomycete *Boletus luridus* is supposed to produce, together with alcohol, an enhanced alcohol sensitivity which is closely related to the antabus syndrome by an intoxication with coprine. Newly investigated collections of *B. luridus* were free of coprine, the active constituent of the inky cap (*Coprinus atramentarius*). But we were able to demonstrate that the rare *Boletus torosus* contains coprine and therefore that this amino acid also occurs outside the *Coprinaceae*. Mistake of *B. torosus* for *B. luridus* may be responsible for the reported incidents.

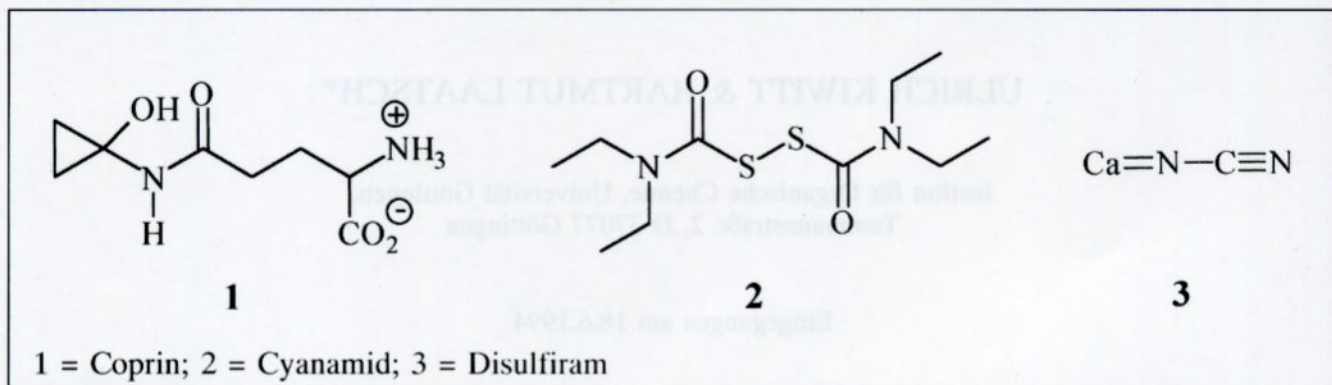
Z u s a m m e n f a s s u n g : Der Netzstielige Hexenröhrling (*Boletus luridus*) steht im Verdacht, zusammen mit Alkohol Unverträglichkeiten auszulösen, die einer Vergiftung durch Coprin, dem Wirkstoff des Faltentintlings (*Coprinus atramentarius*), ähnlich sind (Antabus-Syndrom). Die von uns untersuchten Aufsammlungen von *B. luridus* enthielten kein Coprin. Wir konnten nun jedoch zeigen, daß der seltene *B. torosus* Coprin enthält und diese Aminosäure somit auch außerhalb der *Coprinaceae* vorkommt. Die angeblichen Vergiftungen durch *B. luridus* könnten daher auf einer Verwechslung mit *B. torosus* beruhen.

Der Netzstielige Hexenröhrling (*Boletus luridus*) ist in unseren Breiten vor allem auf Kalkböden ein bereits im Frühsommer recht häufig anzutreffender Pilz. Er gilt als eßbar, sofern zu den Mahlzeiten kein Alkohol getrunken wird. Andernfalls treten angeblich Vergiftungserscheinungen auf, die denen einer Faltentintling/Alkohol-Vergiftung (Antabus-Syndrom) sehr ähnlich sind.

Verantwortlich hierfür ist beim Faltentintling (*Coprinus atramentarius*) das N⁵-(1-Hydroxycyclopropyl)-L-glutamin (Coprin **1**), eine 1975 erstmals isolierte nicht-proteinogene Aminosäure (LINDBERG et al. 1975, 1977, HATFIELD & SCHAUMBERG 1975). Coprin ruft wie auch verschiedene synthetische Verbindungen [z.B. Cyanamid (**2**) im Kalkstickstoff oder das als Antabus bekannte Disulfiram (**3**)] eine Überempfindlichkeit gegen Alkohol hervor, indem es dessen Abbau durch Blockierung der Acetaldehyd-Dehydrogenase stört:

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Laatsch

BRESADOLA (1906) war der erste, der auf die toxischen Wirkungen von *Coprinus atramentarius* im Zusammenhang mit Alkoholgenuß aufmerksam machte. Weitere Berichte über ähnliche Phänomene stammen von CLEGHORN (1910) und CHIFFLOT (1916). POUCHET (1927) und SÜB (1936) sowie einige andere Autoren beschreiben Selbstversuche und Unfälle mit diesem Pilz. Ausführliche Beschreibung der Symptome und Hinweise zur Toxikologie findet man in neueren Zusammenfassungen (BRESINSKY & BESL 1985, MATTHIES & LAATSCH 1992).



Coprin (**1**) wurde von HATFIELD & SCHAUMBERG (1975) außer in *Coprinus atramentarius* auch in den selteneren Arten *Coprinus variegatus* und *C. insignis* gefunden. In späteren Überarbeitungen (MATTHIES & LAATSCH, 1992) konnten wir auch in *C. micaceus* (Glimmertintling) sowie im *C. picaceus* (Spechttintling) und *C. disseminatus* (Gesäter Tintling) Coprin (**1**) nachweisen; sogar im als Speisepilz geschätzten *Coprinus comatus* (Schopftintling) sind entgegen früheren Angaben (HATFIELD & SCHAUMBERG 1975) kleinere, wenn auch meist unbedenkliche Mengen feststellbar, was uneinheitliche Literaturangaben (POUCHET 1927, MILLER 1972, CHRISTENSEN 1975, LINCOFF & MITCHEL 1977, PHILLIPS 1981) über fehlende bis leichte Vergiftungserscheinungen mit diesem Pilz erklärt.

Selbst der in Afrika beheimatete und in der Sprache der Yoruba in Nigeria als *Ajemutin* bezeichnete *Coprinus africanus* scheint eine Alkoholüberempfindlichkeit auszulösen, wie die Bedeutung seines Namens (*je* = Essen, *imu* = ohne trinken, *otin* = Alkohol) vermuten läßt. Coprin (**1**) ist in der Familie der *Coprinaceae* offenbar weit verbreitet.

Obwohl auch für *Clitocybe clavipes* (z.B. COCHRAN & COCHRAN 1978) und *Boletus luridus* (z.B. ZEITLMAYR 1955, LINCOFF & MITCHEL 1977) eine Antabuswirkung wiederholt beschrieben wurde, gibt es über deren Ursachen oder das Vorkommen von **1** in anderen Pilzfamilien bisher keine Belege. Obwohl von HATFIELD analysierte Exemplare von *Boletus luridus* kein Coprin (**1**) enthielten, fanden wir in früheren Untersuchungen dennoch Anzeichen für eine Aminosäure mit gleichem oder ähnlichem Laufverhalten, die jedoch noch der Bestätigung bedurften.

Trennung und Identifizierung von Aminosäuren

Für die Isolierung bzw. Anreicherung von Aminosäuren sind in der Literatur zahlreiche Aufarbeitungsmethoden beschrieben. Die meisten beinhalten Trennungen an Ionenaustauschern als zentrale Operationen, die gleichermaßen für präparative Isolierungen wie auch für analytische Quantifizierungen nutzbar sind.

Das analytische Prinzip der Aminosäureanalytoren nutzt einen pH-Gradienten, der es ermöglicht, die Aminosäuren in reproduzierbaren Zeitabständen aus einer Kationenaustauschersäule zu eluieren. Anschließend erfolgt eine Ninhydrin-Färbung (Nachsäulen-Derivati-

