

Coolia 27 (2), april 1984.

PSILOCYBE SEMILANCEATA ALS HALLUCINOGENE PADDESTOEL

T. STIJVE, *Sentier de Clies no. 12, 1800 Vevey, Zwitserland*

SUMMARY

Psilocybe semilanceata, the Liberty Cap, is becoming increasingly popular as a hallucinogenic mushroom in several European countries. The author compares his analyses for the active principle psilocybin with those reported in literature. The small fungus is rather potent, because it contains about 1 percent of the hallucinogen, regardless of its origin. Attention is drawn to the occurrence of appreciable amounts of the precursor baeocystin (monomethyl psilocybin) which probably adds to the potency of the mushroom. No significant differences were found upon thin-layer chromatographic analyses of *P. semilanceata* gathered in the Netherlands, the Swiss Alps and in the Pacific Northwest of the U.S.A. The biosynthesis of psilocybin in *Psilocybe* species is briefly discussed.

Hallucinogene paddestoelen van 't geslacht *Psilocybe* werden reeds meer dan duizend jaren voor de Spaanse verovering ritueel gebruikt door de bewoners van Mexico, Guatemala en Honduras. 't Duurde echter tot de vijftiger jaren van deze eeuw voor er serieuze pogingen werden gedaan om de paddestoelen, bij de Indianen bekend onder de verzamelnaam Teonanacatl (godenvlees) te identificeren.

De huidige paddestoelencultus is een mengsel van de oorspronkelijke riten met christelijke denkbeelden en gebruiken. Uitvoerige beschrijvingen hiervan en van eigen ervaringen na 't innemen van de hallucinogene *Psilocybe*'s zijn gegeven door Wasson (1), Heim en Wasson (2) en Hofmann (3). Een zeer goed boek dat onlangs over dit onderwerp is verschenen werd samengesteld door Ott en Bigwood (onder de titel "Teonanacatl. Hallucinogenic Mushrooms of North America" en uitgegeven door Madrona Publishers, Inc. Seattle, Wa, USA.

Na de determinatie van de paddestoelen door Heim (2) en 't kweken van mycelia en sclerotia van *Psilocybe mexicana* in zijn laboratorium, kwam er genoeg materiaal beschikbaar om 't actieve principe te isoleren. Dit werk werd ondernomen in de Sandoz laboratoria te Basel, waar Hofmann en z'n medewerkers 't hallucinogeen identificeerden als 4-fosforyl-oxy-N,N-dimethyltryptamine en het psilocybine noemden (4).

Onmiddellijk na de ontdekking van deze stof werd er veel klinisch onderzoek mee gedaan, want men had grote verwachtingen van de psychotherapeutische toepassing. In 't midden van de zestiger jaren echter was 't misbruik van allerlei hallucinogenen (de LSD-cultus van Timothy Leary!) zo verbreid, dat verder experimenteel werk met psilocybine en haar synthetische derivaten niet werd aangemoedigd.

Ondertussen hadden enkele onderzoekers vastgesteld, dat 't voorkomen van hallucinogene *Psilocybe*'s niet beperkt was tot Mexico, maar dat zulke paddestoelen ook algemeen voorkwamen in de Verenigde Staten (5, 6, 7 8) en in mindere mate in Europa (9, 10).

Bijgevolg begonnen gedurende de jaren '70 in de VS allerlei populaire boekjes te verschijnen, die 't gebruik van hallucinogene paddestoelen propageerden. Sommige van deze werkjes bevatten veel onjuiste informatie en waren slecht geïllustreerd (11, 12) maar wat er tegenwoordig op dit gebied aangeboden wordt is heel wat beter (13, 14, 15), vooral het boek van Stamets met de uitvoerige beschrijvingen en de superbe kleurenfoto's.

In Amerika worden voor de "recreational use" van hallucinogene paddestoelen verschillende soorten gebruikt. In de staten aan de golfkust zoals Texas, Louisiana en Florida is *Psilocybe cubensis* (Earle) Singer zeer populair. het is een ongewoon grote soort, oorspronkelijk ontdekt in Cuba, maar veel gebruikt (ook wel ritueel) in Mexico, voornamelijk in de Mazatec zone. De paddestoel is bekend onder de naam San Isidro of Golden top, naar de goudgele kleur van de hoed. Deze soort laat zich vrij gemakkelijk kweken en een betrouwbare, goed geïllustreerde handleiding voor de cultuur (13) kan men vinden in menige American Library in onze grote steden.

Sporen en ander benodigdheden worden door allerlei verzendfirma's per advertentie aangeboden in Underground tijdschriften zoals Head en ook het ten onzent veel gelezen High Times. Het is overigens onwaarschijnlijk dat deze cultuur algemeen ingang zal vinden. Ofschoon geenszins moeilijk, vraagt de hele operatie toch om zorgvuldigheid en geduld, eigenschappen die men in de gemiddelde druggebruiker niet zo vaak aantreft.

Er schijnen trouwens al heel wat variëteiten in omloop te zijn. De schrijver van dit artikel experimenteert met strains uit Mexico en uit het Amazonegebied en heeft kunnen vaststellen dat die in eigenschappen heel wat uiteen lopen, ook wat psilocybineproductie betreft (16).

In het westen van de staat Washington en in Oregon verzamelt de plaatselijke jeugd voornamelijk *Psilocybe semilanceata*, de Liberty Cap. Dit paddestoeltje, dat heel wat kleiner is dan *P. cubensis*, maar zeer krachtig, wordt ook gebruikt door naar een "high" zoekende lieden in Canada en Brits Columbia. Voorts is het aardig op weg om de hallucinogene paddestoel van Europa te worden.

Deze soort werd al in 1818 door Fries beschreven, maar figureerde erg weinig in populaire paddestoelenboeken. In Morten Lange's bekende gids (u weet wel: zeldzaam in Nederland, algemeen in België) wordt het paddestoeltje kort maar goed beschreven. De afbeelding is echter povertjes. Toen schrijver dezes enkele jaren geleden op de soort stuitte, kon hij die nog het beste thuisbrengen met Michael's

(17) uit 1919 daterende beschrijving van de Lanzenförmiger Düngrling = *Coprinarius semilanceatus* Fr. De afbeelding in dit werk is zeer goed: de karakteristieke hygrofane rand is afgebeeld en zelfs de discrete blauwkleuring is niet vergeten!

Dat *P. semilanceata* een hallucinogene paddestoel is, weet men echter eerst sedert 1963 door het werk van Heim en Hofmann (9). Heim geeft in zijn bekende werk over giftige en hallucinogene paddestoelen een goede afbeelding en beschrijving van de soort (18). Hij vermeldt dat het zwammetje waarschijnlijk in de sectie *Caerulescentes* thuis zou horen, vooral omdat het in cultuur zeer sterk blauw verkleurt, soms de hele carpofoor. Interessant is ook dat de gekweekte soort het typische knobbeltje op de hoed mist.

P. semilanceata groeit bij voorkeur op schrale zure grond, meestal in tegelijk zeer vochtige en sterk bezonde weiden. In tegenstelling tot sommige andere Kaalkopjes groeit 't nooit direct op mest, maar vaak op bultige verhogingen begroeid met de grassoort *Deschampsia caespitosa* (L.) Pl. Sedert ongeveer 5 jaar wordt dit paddestoeltje gebruikt als een drug in enkele Noord Europese landen, zoals Noorwegen, Denemarken, Engeland en Nederland. Dit gebruik is ongetwijfeld gepopulariseerd door artikelen in geïllustreerde weekbladen, waarin natuurlijk zeer veel leentjebuurt werd gespeeld van Amerikaanse Underground literatuur. Een vermeldenswaardig geschriftje, dat niet vreemd zal zijn aan het gebruik in Engeland, is Richard Cooper's *Guide to British Psilocybin mushrooms* (19), waarvan in 1980 al meer dan 30.000 exemplaren waren verkocht. Ofschoon in dit werkje 12 paddestoelensorten worden besproken, waaronder *Amanita muscaria* en *A. pantherina*, wordt toch de meeste informatie gegeven over *P. semilanceata*, the Liberty Cap, gepresenteerd als "by far the most commonly occurring hallucinogenic mushroom". De beschrijving is uitstekend en de kleurenfoto's van Chris Render, die 't zwammetje tonen in z'n verschillende vormen en stadia van uitdroging, heb ik elders nog niet aangetroffen.

Het chemisch onderzoek van *P. semilanceata* heeft zich voornamelijk toegespitst op het vinden van (forensische) analysemethoden waarmee men vlug en betrouwbaar de aanwezige hallucinogenen kan aantonen (20, 21, 22). Hoewel dit op zichzelf nuttig is, brengt het de kennis omtrent de volledige samenstelling van de paddestoel niet veel verder.

Nadat Hofmann (9) in 1963 het psilocybine had aangetoond, duurde het tot 1977 alvorens Repke (23) ontdekte dat het paddestoeltje nog tot 0,17 procent baeocystine bevatte. Deze verbinding, waarvan de formule hierbij is afgebeeld, is op te vatten als de monomethyl precursus van psilocybine. Het komt eveneens in andere paddestoelen voor (24, 25) en is waarschijnlijk ook hallucinogeen. De zo karakteristieke fosforzuurgroep in beide stoffen is voor de hallucinogene werking

niet essentieel. In vele andere *Psilocybe*'s komt naast psilocybine ook psilocine voor, waarvan de hydroxygroep niet met fosforzuur is veresterd.

Het is waarschijnlijk dat psilocybine in het lichaam wordt gehydrolyseerd tot psilocine, dat het eigenlijke hallucinogeen zou zijn. Voor deze theorie pleit dat psilocine bij inname sneller en krachtiger werkt dan psilocybine. Psilocine is veel gevoeliger voor zuurstof en enzymwerking dan psilocybine. De fosforzuurgroep in laatstgenoemde stof zou voornamelijk een stabiliserende functie hebben.

In *P. semilanceata* komt psilocine nauwelijks voor. Indien men een twintigtal zwammetjes onderzoekt, bevatten er één à twee soms wat psilocine, maar zelfs dan komt het gehalte zelden boven de 0,02%. Mogelijk verklaart dit waarom de blauwkleuring in deze paddestoel veelal zo uiterst discreet is: alleen aan de onderkant van de steel en dan nog eerst 30 - 45 min. na het plukken en blootstellen aan de lucht. In sterk blauwende soorten als *P. cubensis* (26) en *P. cyanescens* (27) is het gehalte aan psilocine vaak zo'n 5 tot 20 maal hoger.

Tabel I geeft een overzicht van de door verschillende onderzoekers gerapporteerde psilocybineconcentraties in *P. semilanceata*. Het gemiddelde gehalte berekend op de droge stof benadert ondanks de verschillende herkomst 1 procent. Daarbij komt nog zo ongeveer 0,15% baeocystine. Het is zeer waarschijnlijk dat de Europese en Amerikaanse species identiek zijn. Tijdens een vergelijkend dunne laag-chromatografisch onderzoek naar tryptaminederivaten in extracten van *Ps. semilanceata* uit Nederland, Zwitserland en de Pacific Northwest werd namelijk een identiek vlekkenpatroon waargenomen. De kwantitatief belangrijkste vlekken waren natuurlijk psilocybine en baeocystine, maar de extracten bevatten ook een kleine hoeveelheid tryptofaan ('t aminozuur waaruit de paddestoel het psilocybine via een aantal tussenstadia zou synthetiseren) en wat nor-baeocystine, d.w.z. baeocystine minus een methylgroep.

Twee andere componenten zijn nog onder studie. Een daarvan staat chemisch zeer dicht bij psilocine en kan hieruit door milde oxydatie worden verkregen. De andere is een onder ultraviolet licht bijzonder krachtig groenwit oplichtende stof, die er waarschijnlijk voor verantwoordelijk is dat de gehele paddestoel onder de kwartslamp fluoresceert.

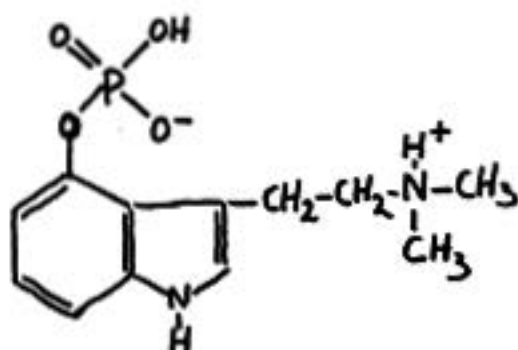
De biosynthese van psilocybine in *P. semilanceata* volgt duidelijk een andere weg dan die in *P. cubensis* (Earle) Singer. Volgens Agurell en Nilson (28) zou het hallucinogeen in de laatstgenoemde soort als volgt worden gemaakt:

tryptofaan → tryptamine → *N*-methyltryptamine → *N,N*-dimethyltryptamine → psilocine → psilocybine.

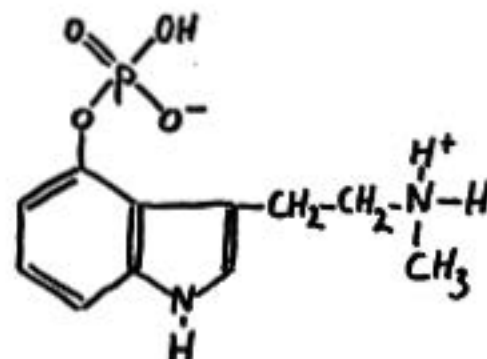
PSILOCYBINE EN BAEOCYSTINE CONCENTRATIES* IN PSILOCYBE SEMILANCEATA ALS GERAPPORTEERD DOOR VERSCHILLENDE ONDERZOEKERS

Christiansen en Rasmussen (30) Noorwegen		Beug en Bigwood (27) USA	Stijve 1982 Zwitserland (Vaud)		Stijve 1982 Pacific Northwest		Stijve 1982 Nederland.Ysselmeerkust nabij Naarden	
Psilocybine	Baeocystine	Psilocybine	Psilocybine	Baeocystine	Psilocybine	Baeocystine	Psilocybine	Baeocystine
0,17 - 1,96 (n = 26)	< 0,05 - 0,34 (n = 26)	0,66 - 1,28 (n = 10)	0,36 - 1,00 (n = 11)	0,10 - 0,43 (n = 11)	0,62 - 0,75 mengmonsters	0,12 - 0,15	0,33 - 1,93 (n = 12)	0,08 - 0,31 (n = 12)
gemiddelde waarde :								
0,95 %	0,14 %	0,93 %	0,72 %	0,19 %	0,69 %	0,13 %	0,97 %	0,17 %

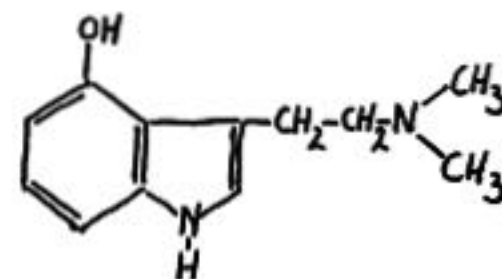
* uitgedrukt op de droge stof



1. 1. *Psilocybine, 4-Phosphoryloxy - N,N - Dimethyltryptamine*



2. *Baeocystine, 4-Phosphoryloxy - N - Methyltryptamine*



3. *Psilocine, 4-Hydroxy - N,N - Dimethyltryptamine*

Dit zou verklaren waarom men in die paddestoel relatief veel psilocine, maar geen baeocystine aantreft (16). De analyses van *P. semilanceata* suggereren sterk dat in deze paddestoel fosforylering plaatsvindt vóór methylering. De biosynthese zou dus als in het volgende schema kunnen verlopen:

tryptofaan → *tryptamine* → *4-hydroxytryptamine* → *norbaeocystine* → *baeocystine* → *psilocybine*.

Het is echter voorzichtig om hieromtrent geen al te kategorische uitspraken te doen. Mogelijk worden in sommige *Psilocybe*-soorten beide routes benut. Hiervoor spreekt dat Repke (25) sporen baeocystine in *P. cubensis* zou hebben gevonden.

Het is ook niet ondenkbaar dat de biosynthese veel minder klassiek chemisch verloopt dan in beide schema's wordt aangegeven. De auteur heeft zich veel moeite gegeven om in verschillende hallucinogene *Psilocybe* en *Panaeolus*-soorten de drie door Agurell en Nilson aangegeven tussenstadia tryptamine, N-methyltryptamine en N,N-dimethyltryptamine aan te tonen. Het is hem niet gelukt, ondanks het feit dat deze stoffen stabiel en gemakkelijk aantoonbaar zijn.

Slechts in één geval isoleerde hij tryptamine en wel uit carpoforen van *P. cubensis*, maar het betrof hier een mislukte kweek, die misvormde paddestoeltjes opleverde, waarin de biosynthese kennelijk was geremd. Zo werd geen spoor psilocybine gevonden, maar wel wat psilocine en haar odixatieproduct (16). Het is bekend dat paddestoelen in de kweek hun identiteit gemakkelijker verliezen dan in het wild en dat weerspiegelt zich dan ook in hun metabolisme. Wild groeiende soorten hebben vaak een verrassend constante chemische samenstelling, die nauwelijks onderworpen is aan geografische verschillen, zoals hier werd aangetoond voor *P. semilanceata*.

In een volgend artikel hoopt de auteur deze waarnemingen uit te breiden tot andere hallucinogene paddestoelen, zoals *Panaeolus subalteatus*, een soort die vele tryptaminederivaten bevat, waarvan natuur en concentraties volkomen vergelijkbaar bleken te zijn, onverschillig of de paddestoelen in de V.S., Noord- of Zuid-Europa werden verzameld.

De auteur dankt dhr. J. Daams (Kortenhoeft, N.H.) en Jeremy Bigwood (Olympia, Wa, USA) voor het welwillend afstaan van monsters gedroogde *P. semilanceata*. Esther Schmid (La Tour-de-Peilz, Zwitserland) verdient bijzondere waardering voor het zorgvuldig uittikken van het manuscript in een haar vreemde taal.

LITERATUUR

1. Wasson, R.G. (1959), The hallucinogenic mushrooms of Mexico: an adventure in ethnomycological exploration. Transactions of the New York Academy of Sciences 21, 325 - 339.
2. Heim, R. & Wasson, R.G. (1958), Les champignons hallucinogènes du Mexique. Editions du Musée National d'Histoire Naturelle de Paris.
3. Hofmann, A. (1960), Die psychotropen Wirkstoffe der mexikanischen Zauberpilze. Chimia 14, 309 - 318.
4. Hofmann, A., Heim, R., Brack, A., Kobel, H., Frey, A., Ott, H., Petrzilka, Th. and Troxler, F. (1959), Psilocybin und Psilocin, zwei psychotrope Wirkstoffe aus mexikanischen Rauschpilzen. Helvetia Chimica Acta 42, 1557 - 1572.
5. Benedict, R.G. et al. (1962), Occurrence of psilocybin and psilocin in certain *Conocybe* and *Psilocybe* species. Lloydia 25, 156 - 159.
6. Benedict, R.G., Brady, L.R. and Tyler Jr., V.E. (1962), Occurrence of psilocin in *Psilocybe baeocystis*. J. of Pharmaceutical Sciences 51, 393 - 394.
7. Guzman, G. and Ott, J. (1976), Description and chemical analysis of a new species of hallucinogenic *Psilocybe* from the Pacific Northwest. Mycologia 68, 1261 - 1267.
8. Guzman, G., Ott, J., Boydston, J. and Pollock, S.H. (1976), Psychotropic mycoflora of Washington, Idaho, Oregon, California, and British Columbia. Mycologia 68, 1267 - 1272.
9. Hofmann, A., Heim, R. & Tschertter, H. (1963), Présence de la psilocybine dans une espèce européenne d'Agaric, le *Psilocybe semilanceata* Fr. Comptes Rendus Acad. Sci. 257, 10 - 12.
10. Heim, R., Hofmann, A. & Tschertter, H. (1966), Sur une intoxication collective à syndrome psilocybien causée en France par un *Copelandia*. Comptes Rendus Acad. Sci. 262, 519 - 523.
11. Enos, L. (1970), A Key to the American *Psilocybin* Mushroom. Youniverse, Lemon Grove, Ca.
12. Ghouled, F.C. (1972). Field Guide to the *Psilocybin* Mushroom. Guidance, New Orleans.
13. Oss, O.T. and Oeric, O.N. (1976), *Psilocybin: Magic Mushroom Grower's Guide*. And/Or Press, Berkeley.
14. Stevens, J. and Gee, R. (1977), How to Identify and Grow *Psilocybin* Mushrooms. Sun Magic Publishing 911 N.E. 45th Seattle, Washington 98105.
15. Stamets, P. (1978), *Psilocybe Mushrooms & Their Allies*. Homestead Book Company, 4009 Stone Way North, Seattle, Washington 98103.
16. Stijve, T. Ongepubliceerd werk.

17. Michael, E. (1919), Führer für Pilzfreunde 3. Band no. 286. Förster & Borries, Zwickau.
18. Heim, R. (1978), Les Champignon Toxiques et Hallucinogènes, 2ème édition revue et augmentée. Boubée, Paris 6ème.
19. Cooper, R. (1980), A Guide to British Psilocybin Mushrooms. Red Shift Books BCM, Box 7244 London WC 1V6XX.
20. White, P.C. (1979), Analysis of extracts of *Psilocybe semilanceata* mushrooms by HPLC. *J. of Chromatography* 169, 453 - 456.
21. Perkal, M. et al. (1980), Determination of hallucinogenic components of *Psilocybe* mushrooms using high performance liquid chromatography. *J. of Chromatography* 196, 180 - 184.
22. Christiansen, A.L. and Rasmussen, K.E. (1982), Analysis of indole alkaloids in Norwegian *Psilocybe semilanceata* using HPLC and mass spectrometry. *J. of Chromatography* 244, 357 - 364.
23. Repke, D.B. & Leslie, D.F. (1977), Baeocystin in *Psilocybe semilanceata*. *J. of Pharm. Sci.* 66, 113 - 114.
24. Leung, A.Y. and Paul, A.G. (1968), Baeocystin and Norbaeocystin: New Analogs of Psilocybin from *Psilocybe baeocystis*. *J. of Pharm. Sci.* 57, 1667 - 1671.
25. Repke, D.B. and Leslie, D.F. (1977), Baeocystin in *Psilocybe*, *Conocybe* and *Panaeolus*. *Lloydia* 40, 566 - 578.
26. Bigwood, J. and Beug, M.W. (1982), Variation of psilocybin and psilocin levels with repeated flushes (harvests) of mature sporocarps of *Psilocybe cubensis* (Earle) Singer. *J. of Ethnopharmacology* 5, 287 - 291.
27. Beug, M.W. and Bigwood, J. (1982), Psilocybin and psilocin levels in twenty species from seven genera of wild mushrooms in the Pacific Northwest, USA.
28. Agurell, S. and Nilsson, J.L.G. (1968), Biosynthesis of Psilocybin. *Acta Chemica Scandinavica* 22, 1210 - 1218.
30. Christiansen, A.L., Rasmussen, K.E. and Hoiland, K. (1981), The Content of Psilocybin in Norwegian *Psilocybe semilanceata*. *Planta Medica* 42, 229 - 235.