

覚せい剤原料の2, 3の呈色反応について

和田一夫, 松岡千恵子, 鑑信夫*

Several Colour Tests of Stimulants Raw Materials

Kazuo WADA, Chieko MATSUOKA and Nobuo KAGAMI*

*Tokyo Customs Laboratory,

5-5-30, Konan, Minato-ku, Tokyo, 108 Japan

Spot tests such as Marquis test, Simon's test and cobalt thiocyanate test were applied to hydrochlorides of ephedrine, pseudo ephedrine, methyl ephedrine which were raw materials of stimulant controlled by Stimulants Control Law by Japanese government and others.

The results was shown with photos and discussed the reason of color development with these reagents.

It was found that ephedrine, pseudoephedrine and methyl ephedrine could be identified with Simon's test and cobalt thiocyanate test.

Received June . 11 , 1984

1 はじめに

麻薬, 覚せい剤等の迅速な定性分析法として呈色反応による方法は欠かすことができない。

覚せい剤原料として良く知られているエフェドリン類についても呈色反応としてマルキス試薬が用いられ, 試薬キットが市販されている。ここではマルキス試薬反応の他, 特にシモン反応及びその変法, コバルトチオシアネート試薬による反応をエフェドリン類に対して用いた結果を示し, シモン反応, コバルトチオシアネート反応については, *l*-エフェドリン, *d*-プソイドエフェドリンでの反応の違いについて, 立体構造の相違の点から触れてみた。

2 方 法

2・1 試料

l-塩酸エフェドリン, *d*-塩酸プソイドエフェドリン, *dl*-塩酸メチルエフェドリン, 塩酸メタンフェタミン (*d*-塩酸プソイドエフェドリン以外は市販の試薬(局方))。

ヘロイン, リン酸コデイン, 塩酸コカイン, 塩酸フェンテルミン, 塩酸モルヒネ, 塩酸カフェインはマルキス反応の比較のために用いた。

2・2 試薬と添加法

呈色板上に置いた試料粉末に次の試薬を1滴ないし2滴添加して呈色反応の様子を見た。

マルキス試薬

ホルマリン一滴を硫酸 1ml の割合で混合したものの。

*東京税関 輸入部分析室 〒108 東京都港区南 5-5-30

シモン反応試薬

A 液 炭酸ナトリウム水溶液 (20%, 5%)

B 液 アセトアルデヒドエタノール溶液 (50%)

C 液 ニトロプルシッドナトリウム溶液 (1~5%),

これのみ用時調製

コバルトチオシアネート試薬

コバルドチオシアネート水溶液 (2~3%)

3 結果

3・1 マルキス試薬反応

あへんアルカロイド類の呈色は紫色系統で鋭敏である。塩酸メタンフェタミンは瞬時に濃赤とう色に呈色し、数秒で茶褐色に変化する。エフェドリン類では試薬滴加直後では呈色せず、徐々に淡とう色に呈色し、次第に茶褐色に変化する。あへんアルカロイドの紫色の呈色は、かなりの時間継続する。

Photo 1 はマルキス試薬による呈色反応であるが、塩酸エフェドリン類の呈色が試薬滴加直後にかかわらず、濃くなっているが、これは、写真撮影のため、強いフォトランプの影響で、呈色板の温度が急上昇し、反応が促進されてしまったことによるもので、一般には Photo 2 のようになる。

3・2 シモン反応

シモン反応は、一般的には脂肪族 2 級アミンの検出法 (同時にアルデヒドの検出法でもある。) であるが、覚せい剤であるメタンフェタミンの定性反応として知られている。

塩酸エフェドリン類と塩酸メタンフェタミンの呈色結果を Photo 3 に示したが、右端の塩酸メタンフェタミンのみ、瞬時に濃青色に呈色する。しかし、A 液の炭酸ナトリウム濃度を 20% から 5% へ希釈した場合、*l*-塩酸エフェドリンは徐々にではあるが呈色するようになる (Photo 4)。*d*-塩酸プソイドエフェドリンでは呈色しない (塩酸メチルエフェドリンは 3 級アミンのため呈色しない)。また、C 液のニトロプルシッドナトリウムの濃度を 1% から 3%, 5% へ増加すると呈色は強くなることがみられた (Photo 5)。

次にシモン反応の試薬 3 液 (A 液: 5% 炭酸ナトリウム) を混合し数分後に *l*-塩酸エフェドリンを添

加したところ瞬時に呈色した (Photo 6)。また、*d*-塩酸プソイドエフェドリンも、呈色板を過熱することによって、シモン反応を呈することがわかった。

3・3 コバルトチオシアネート試薬による反応

この反応は、コカインの定性に良く使われるが、一般には 3 級アミンの定性反応である。塩酸メチルエフェドリンは瞬時に呈色する (Photo 7)。*d*-塩酸プソイドエフェドリンも比較的明りように呈色し、*l*-塩酸エフェドリンは徐々にではあるが反応する。試薬濃度を 2% から 3% にすると更に明りようになる。

3・4 *l*-塩酸エフェドリンと *d*-塩酸プソイドエフェドリンのシモン反応等の相違について

l-塩酸エフェドリンが、塩酸メタンフェタミンに比べシモン反応を鋭敏に示さないのは、Fig.1 で C₁ 炭素に OH が結合しているためと考えられるが¹⁾、本来アルカリ性では、からを経てに変化し、OH の取れた 2 級アミン構造になり、シモン反応を示すはずである。炭酸ナトリウム濃度が 20% と濃いと、試薬自体の反応により濃い赤紫色を呈する (Photo 3)。これが弱いシモン反応の呈色 (濃青色) を隠しているが、炭酸ナトリウムの濃度を希釈する

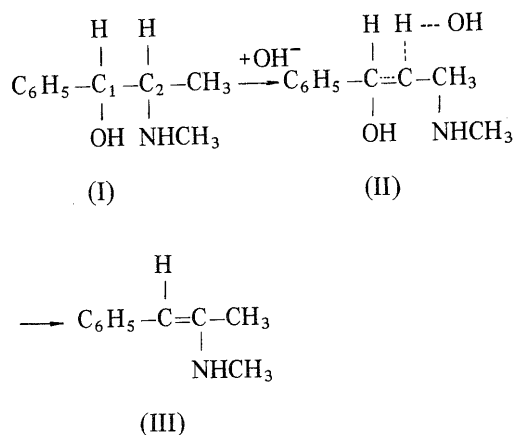


Fig.1 Tentative reaction mechanism of *l*-ephedrine in alkaline solution

と試薬自体の反応による着色の程度が弱くなり、シモン反応による呈色が、わかるようになることが考えられる。

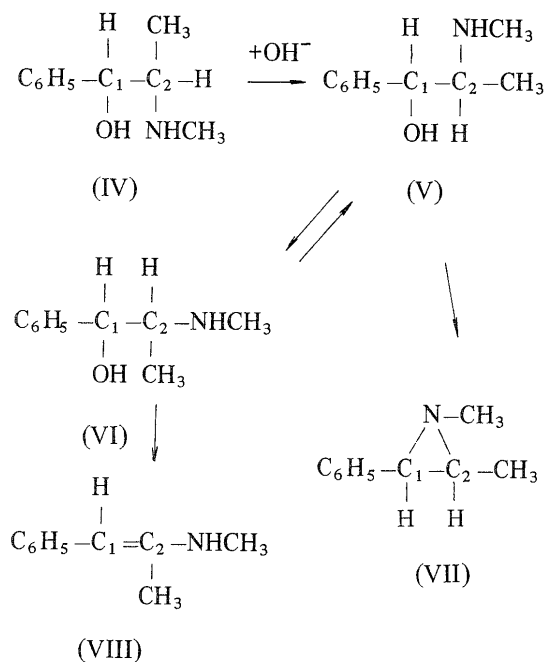


Fig.2 Tentative reaction mechanism of d-pseudoephedrine in alkaline solution

これに対し、*d*-塩酸プソイドエフェドリンでは次のように考えられる。低温では、 C_1, C_2 は自由回転ができず主として()の状態が存在し (Fig. 2), 温度を上昇させることによって()または()になり、()から()を生じ、それがシモン反応を受けるものと考えられる。村上らは²⁾、クロルエフェドリンとプソイドクロルエフェドリンの脱塩素化の違いについて実験より説明しているが(ClがOHに置換しても同じと考えられる)、それは、クロルエフェドリンは-10.8においても脱塩素化し、(Fig 1)を生成するが、プソイドクロルエフェドリンは3時間たっても脱塩素化しない。25に上昇させても、クロルエフェドリンの-10.8での反応速度の半分にも達しないということであった。このことは塩酸プソイドエフェドリンが常温で、シモン反応を呈しない理由と考えられる。

プソイドエフェドリンでは、エフェドリンに比べ、2級アミンが生成する速度が遅いかわりに、3級アミンであるエチレンジミン (Fig. 2) が生成しやすいことが知られている。したがって3級アミンの反応である、コバルトチオシアネート試薬による呈色は、前者が早いことが理解される。

4 まとめ

メチルエフェドリン、*l*-エフェドリン、*d*-プソイドエフェドリンの相互の区別は、シモン反応、コバルトチオシアネート試薬による反応の条件、程度により、可能と考えられる。

文 献

- 1) 岸 徹, 狐塚 寛: 科学警察研究報告, 27, No 1, 22 (1974)
- 2) 村上増雄, 福元次夫: 日化誌, 76, No 3, 270 (1955)

Photo 1 Marquis reagent tests

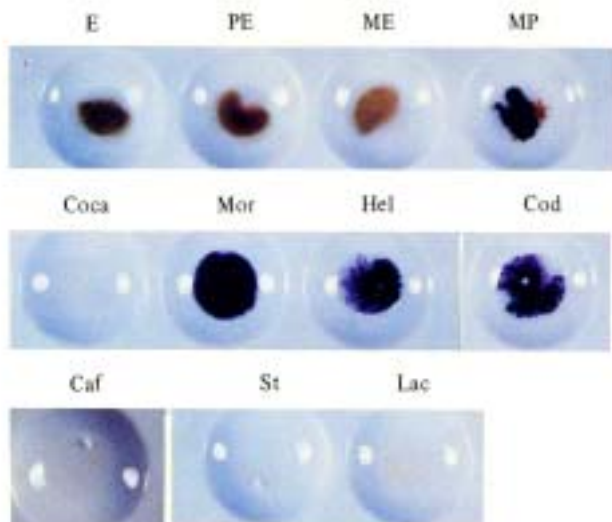


Photo 2 Marquis reagent tests

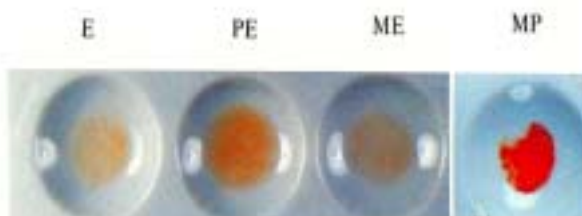
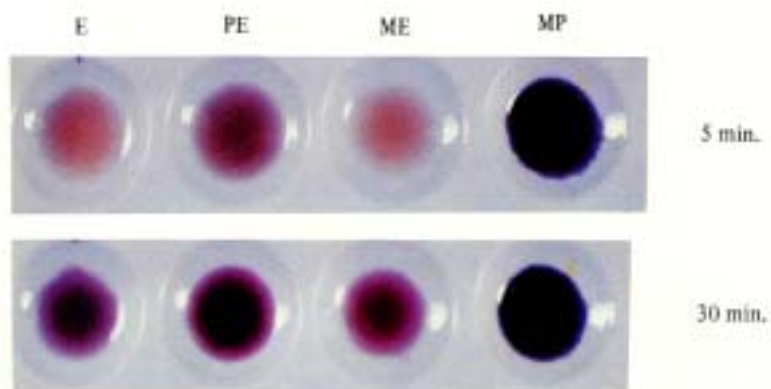


Photo 3 Simon's tests

Reagent A : 20% Na_2CO_3 aq.

B : 50% CH_3CHO ethanol sol.

C : 1% NaNP aq.



資料 覚せい剤原料の2, 3の呈色反応について

Photo 4 Simon's tests

Reagent A: 5% Na_2CO_3 aq.

B and C: same as photo 3



Photo 5 Simon's tests of ephedrine

Reagent A Reagent C

(1) 5% 3%

(2) 5% 5%

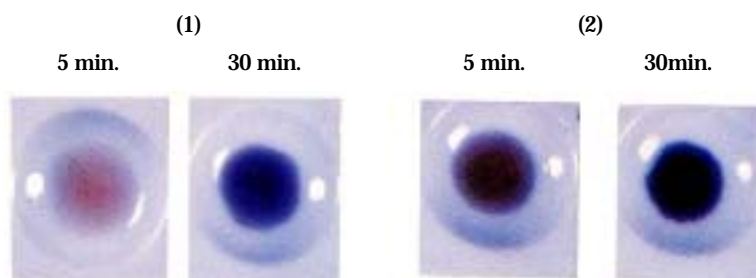
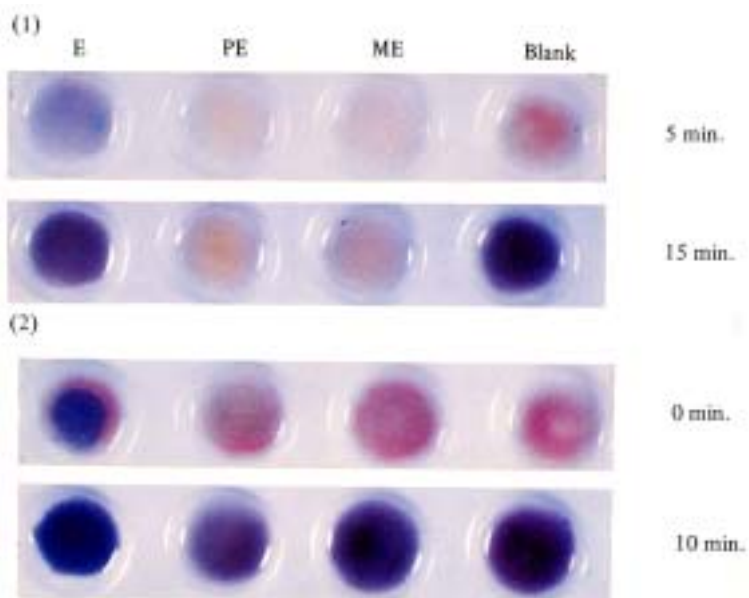


Photo 6 Simon's tests

(1) Samples + Reagent A,B,C

(2) Samples + Mixed reagent (A,B,C)

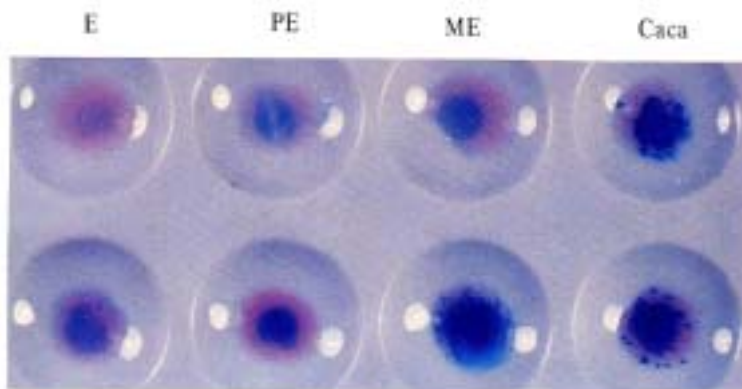


資料 覚せい剤原料の2, 3の呈色反応について

Photo 7 Cobalt thiocyanate reagent tests

upper photos : 2% reagent conc.

under photos : 3% reagent conc.



Abbreviations

- E : *l*-ephedrine hydrochloride
- PE : *d*-pseudoephedrine hydrochloride
- ME : *dl*-methyl ephedrine hydrochloride
- MP : methamphetamine hydrochloride
- Coca : cocain hydrochloride
- Mor : morphine hydrochloride
- Hel : heloin hydrochloride
- Cod : codeine phosphate
- St : starch
- Lac : Lactose
- NaNP : sodium nitroprusside
- Caf : Caffeine