

資 料

麻薬，覚せい剤に類似する呈色反応を示す含窒素化合物について - マルキス・シモン・コバルトチオシアネート試薬 -

印 出 進，松岡千恵子*，和田一夫**

Study of nitrogen containing compounds showing similar
color reaction to methamphetamine and narcotic drugs
- Marquis, Simon's and Cobalt thiocyanate reagents -

Susumu INDE, Chieko MATSUOKA* and Kazuo WADA**

*Tokyo Customs Laboratory, 5-5-30, Konan,

Minato-Ku, Tokyo, 108 Japan

** Import Division, Nagoya Customs, 2-3-12, Irifune,

Minato-Ku, Nagoya-Shi, 455 Japan

As a rapid screening tests for methamphetamine and narcotic drugs, the color tests such as marquis, Simon's and cobalt thiocyanate tests are effective. However, it has been recognized that some non narcotic substances show also similar color to methamphetamine and narcotic drugs with these reagents.

So, three color tests were applied to 107 kinds of nitrogen containing compounds which were similar in partial structure to illicit drugs mentioned above.

Being compared the coloration in each case with stimulant or narcotic drugs, it was found that some compounds showed nearly same color. For instances, proline or hydroxyproline in Simon's test, promazines in Marquis test and scopolamine, diphenhydramine and methaqualone in cobalt thiocyanate test were representative.

In case of these, thin layer chromatographic separation was useful for the discrimination between illicit drugs or not.

- Received June 20, 1985 -

*東京税関輸入部分析室 〒108 東京都港区港南5-5-30

**名古屋税関輸入部 〒455 名古屋市港区入船2-3-12

1 緒 言

当関における麻薬、覚せい剤等の犯則分析依頼件数は年々増加をたどり、税関検査や犯則調査等の現場において試料が麻薬、覚せい剤であるかどうかを簡易鑑定する機会が増加している。現場での麻薬、覚せい剤等の簡易鑑定には、マルキス、シモン、コバルトチオシアネート試薬¹⁾が使用されている。

時には、これらの試薬に対して、魚介類や未知の医薬品等で麻薬や覚せい剤と類似する呈色反応を示すものがみうけられる。

麻薬、覚せい剤に指定されているものはすべて含窒素化合物であるので、試薬や医薬品のうち麻薬や覚せい剤に類似する構造の含窒素化合物をできるだけ集めマルキス²⁾、シモン、コバルトチオシアネート試薬の反応を試みた。

また、麻薬、覚せい剤に類似する呈色反応を示した物については、薄層クロマトグラフィーによる分離を行った。

2 実 験

2.1 試料

実験に用いた含窒素試料は、麻薬類 5 種、覚せい剤及び覚せい剤原料 4 種、試薬類 14 種、アミノ酸類 20 種、アルカロイドを含む医薬品 64 種及びたんばく系物質 9 種である。

2.2 呈色反応¹⁾

2.2.1 マルキス反応

試料 100 µg 程度を点滴板にとり、硫酸 1ml にホルマリン 1 滴を加えたものを 1 滴加え、呈色を調べた。

2.2.2 シモン反応

試料 100 µg 程度を点滴板にとり、20%炭酸ナトリウム溶液、水、アセトアルデヒドの 50%エタノール溶液各 1 滴を加えよく混ぜ、1%ニトロプルシッドナトリウム溶液 1 滴を加え呈色を調べた。

2.2.3 コバルトチオシアネート反応

試料 100 µg 程度を試験管にとり、チオシアネ酸

コバルト 0.2g を水 10ml に溶解したものを 1ml 加え呈色を調べ、さらにクロロホルム 1ml を加えよく混ぜ、青色がクロロホルム層に移行するかどうかをみた。

2.3 薄層クロマトグラフィー

薄層クロマト板：Kieselgel 60 F 254 メルク社製品

展 開 液：メタノール：アンモニア水 = 100 : 1.5

発 色 液：塩化白金、ヨウ化カリウム試液（10%塩化白金溶液 1ml に 4%ヨウ化カリウム溶液 25ml 及び水 24ml を混和し、水を加えて全量を 50ml とする。）

3 結果と考察

3.1 マルキス反応

3.1.1 マルキス反応によるアヘン系麻薬に類似呈色反応を示すもの。

アヘン法、麻薬取締法に該当しない含窒素化合物中マルキス反応がアヘン系麻薬に類似呈色反応を示すものを Table1 に示した。

マルキス反応は、麻薬取締法に該当しないアヘンアルカロイドやフェノチアジン誘導体のような含窒素環化合物だけでなく、チロシンやドーパミンのような脂肪族第一アミンでも類似した呈色反応を示した。

3.1.2 マルキス反応による覚せい剤に類似呈色反応を示すもの。

覚せい剤取締法に該当しない含窒素化合物中、覚せい剤に類似する呈色反応を示すものを Table2 に示した。その中で、覚せい剤と類似構造を持つものを Table3 に示した。

覚せい剤と同じ脂肪族第二アミン構造を持つものは、フェネチリンやアドレナリンであるが、脂肪族第一アミンであるフェニルアラニンやフェンテルミンは覚せい剤によく類似する呈色反応を示した。

Table1 Compounds showing similar color to narcotic drugs of opium series by Marquis test

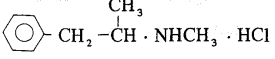
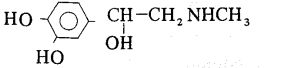
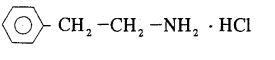
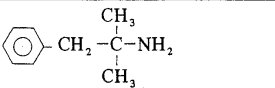
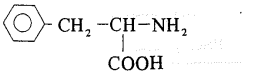
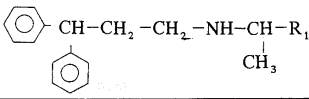
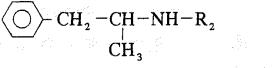
Compounds	Color change	Structure*
2,5-Bis(1-aziridinyl)-3-(2-hydroxy-1-methoxyethyl)-6-methyl-p-benzoquinone-carbamate	Red-Purple	1
Bromocriptine-mesylate	Purple → Indigoblue	2
Chlorpromazine hydrochloride	Pink → Red Purple → Purple	3
(-)-3-(3,4-Dihydroxyphenyl)-L-alanine	Dark yellowish brown → Purple	4
Dopamine hydrochloride	Purple	5
1,2,3,4,5,6-Hexahydro-6,11-dimethyl-3-(3-methyl-2-butenyl)-2,6-methano-3-benzazocin-8-01	Pure Red → Brown → Purple	6
2-Methoxyphenothiazine	Purple	7
Morphine hydrochloride	Purple	8
Papaverine hydrochloride	Purple	9
Promazin hydrochloride	Pink → Red Purple → Purple	10
Promethazine	Purplish brown → Purple	11
Tioconazole	Purple	12
L-Tyrosine	Purple	13

* See Appendix

Table2 Compounds showing similar color to methamphetamine by Marquis test

Compounds	Color change
Methamphetamine hydrochloride	Orange
Adrenalin	→ Purplish brown
Allobarbital	Light brown
Benzethonium chloride	Red-brown
Diphen hydramine hydrochloride	Brown
Erythromycin	Brown
β-Phenylethylamine hydrochloride	Brown
1-(7-Indenloxy)-3-isopropylamino-2-propanol hydrochloride	Dark yellowish brown
1-(4-Indenloxy)-3-isopropylamino-2-propanol hydrochloride	Dark yellowish brown
Methaqualone	Yellow → Brown
Nicotine	Light brown
Phentermine	Orange → Brown
D-Phenylalanine	Red → Purple → Brown
L-Phenylalanine	Red → Purple → Brown
Prenylamine lactate	Orange → Red → Brown → Yellowish green
L-Tryptophan	Brown
Fenethyliline	→ Brown

Table3 Structural formulas of compounds showing similar color to methamphetamine by Marquis test

Compounds	Structural formulas
Methamphetamine hydrochloride	
Adrenalin	
β-Phenylethylamine hydrochloride	
Phentermine	
Phenylalanine	
Prenylamine lactate	
Fenethyliline	

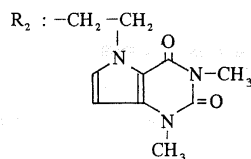
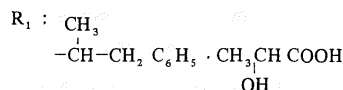


Table4 Substances showing similar color to methamphetamine by simon's test

Substances	Color change	Substances	Color change
Methamphetamine hydrochloride	Indigo blue	Prenylamine Lactate	Light blue
L-Alanine	Light red-blue	L-Proline	Indigo blue
L-Arginine hydrochloride	Light blue-purple	Sarcocine	Indigo blue
L-Asparatic acid	Light purple	L-Valine	Purple
(-)-3-(3,4-dihydroxy phenyl)-L-alanine	Indigo blue	5- α -Hydrazino-3,4-dihydroxy- α -methyl benzene propionic mono hydrate	Red purple
Fenethyliline	Light blue		
L-Glutamic acid	Light blue	Beef Plasma	Light purple
L-Hydroxy proline	Indigo blue	Extract anchovy	Indigo blue
L-Isoleucine	Purple	Glatine	Purple
L-Leucine	Light purple	Lact albumine	Light blue
L-Lysine hydrochloride	Purple \rightarrow Bottle \rightarrow Green	Pepton	Purple
L-Noradrenaline	Light purple	Shrimp (Black tiger)	Indigo blue
D-Phenyl alanine	Light purple	Skim milk	Light purple
L-Phenyl alanine	Light purple	Sodium Caseinate	Blue purple

3.2 シモン反応

シモン反応は、脂肪族第二アミンに一般的なものであり³⁾、覚せい剤と類似する呈色反応を示すものを Table4 に示した。

シモン反応は、アミノ酸やたんぱく系物質がよく呈色し、特にプロリン、ヒドロキシプロリン、サルコシン、冷凍えび (Black tiger) などは覚せい剤と全く同様の呈色を示した。

冷凍えびについては、呈色成分は薄層クロマトグラフィーの結果やニンヒドリンによりプロリンと同色に呈色することから、プロリンタイプのアミノ酸と考えられる。

3.3 コバルトチオシアネート反応

コバルトチオシアネート試薬によりコカインと類似呈色反応を示すものを Table5 に示した。

コバルトチオシアネート反応については、コバルトチオシアネート試薬を青色に呈色しても、硫酸アトロピンや塩酸プロカインのようにクロロホルム層に青色が移行しないものもみられる。しかし、クロロホルム層に青色が移行するものの多くは、第三ア

ミン、第四アンモニウム塩にみられる。

3.4 薄層クロマトグラフィー

マルキス、シモン、コバルトチオシアネート反応において、麻薬、覚せい剤に類似する呈色反応を示すものでも、蛍光の有無、発色剤 (塩化白金ヨウ化カリウム溶液) に発色しないものや、色の違い、Rf 値の相違により麻薬、覚せい剤と鑑別できる。

以上のとおり、マルキス反応、シモン反応、コバルトチオシアネート反応にはアヘン法、麻薬取締法、覚せい剤取締法に該当しないアルカロイドやアミノ酸、医薬品、たんぱく質を含む食品など多くのものが麻薬、覚せい剤に類似する呈色反応を示すことが見いだされた。しかし、これらの定性反応の組合せや、薄層クロマトグラフィーなどにより麻薬、覚せい剤及びその他の含窒素化合物とを識別できると考えられる。

4 要 約

医薬品、試薬、アミノ酸、輸入品等についてマル

Table5 Compounds showing similar Colour to Cocaine by Cobalt-thiocyanate test

Compounds	Colour change	Structure*
Cocaine hydrochloride	Blue → Blue	14
1-Aminoadamantane hydrochloride	Blue → insoluble in chloroform	15
4-Aminoantipyrine	Blue → Blue	16
Atropine sulfate	Blue → insoluble in chloroform	17
Benzethonium chloride	Blue → Blue	18
2-(O-chlorophenyl)-2-(methylamino)-Cyclohexanone hydrochloride	Blue → Blue	19
Chlorpromazin hydrochloride	Blue → Blue	3
Codeine phosphate	Blue → Blue	20
3 α ,17 β -Diacetoxy-5 α -androstan-2 β ,16 β -ylene bis (1-methyl Piperidinium) dibromide	Blue → insoluble in chloroform	21
Diphenhydramine hydrochloride	Blue → Blue	22
Fenethylline hydrochloride	Light blue → insoluble in chloroform	23
1-(7-Indenyloxy)-3-isopropylamino-2-propanol hydrochloride	Blue → Blue	24
1-(4-Indenyloxy)-3-isopropylamino-2-propanol hydrochloride	Blue → Blue	24
Mazaticol hydrochloride	Blue → Blue	25
Methaqualone	Blue → Blue	26
Procaine hydrochloride	Blue → Blue	10
Promethazine	Blue → Blue	11
Propiram hydrochloride	Blue → Blue	28
Scopolamine hydrochloride	Blue → Blue	29

* See Appendix

キス，シモン，コバルトチオシアネート反応を試みたところ，医薬品や輸入品の中にも，麻薬，覚せい剤に紛らわしい類似反応を示す例がかなりあったので，呈色反応については十分注意することが必要である。

しかし，各呈色反応や薄層クロマトグラフィーの組合せにより，麻薬，覚せい剤とは比較的容易に識別できる。今後はこれらの試料の赤外吸収スペクトルやマススペクトル等の資料を充実していきたい。

文 献

- 1) 大蔵省関税局監視課，大蔵省関税中央分析所編：麻薬の知識
- 2) E. G. C CLAKE : Isolation and Identification of Drugs. 663, The Pharmaceutical Press, England (1969) .
- 3) 岸徹，狐塚實；科学警察研究所報告 27, No.1 (February), 22 (1974)

Appendix

Chemical structures of compounds

1		11		21	
2		12		22	
3		13		23	
4		14		24	
5		15		25	
6		16		26	
7		17		27	
8		18		28	
9		19		29	
10		20			

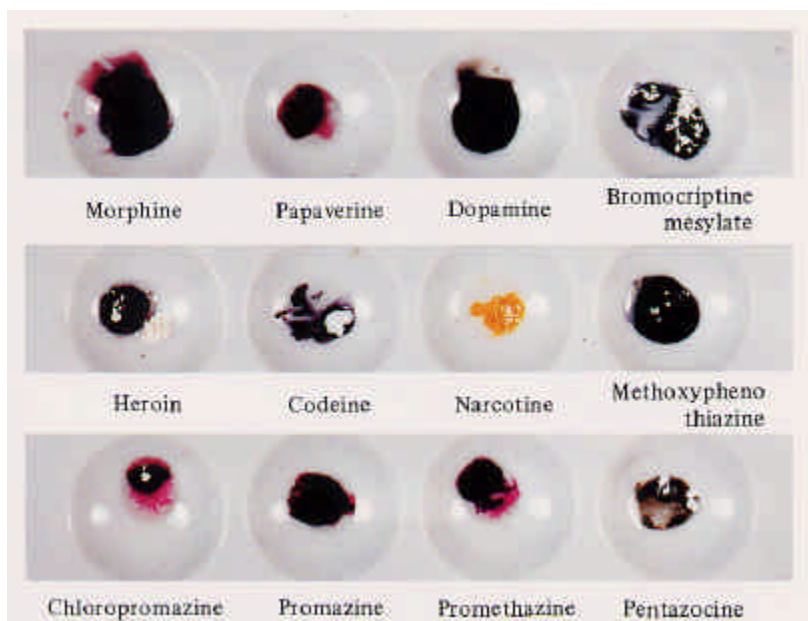


Photo.1 Color by Marquis test
Compounds shown as Table1

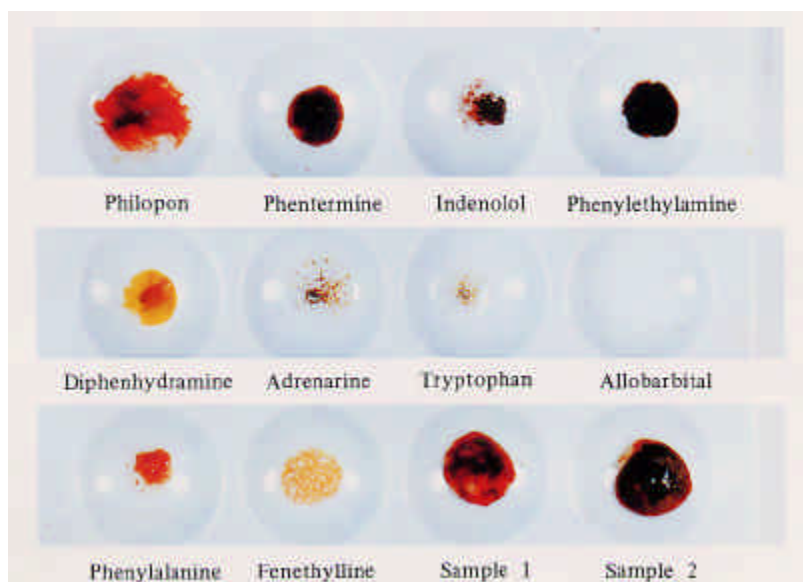


Photo.2 Color by Marquis test
Compounds shown as Table2
Philopon=Methamphetamine

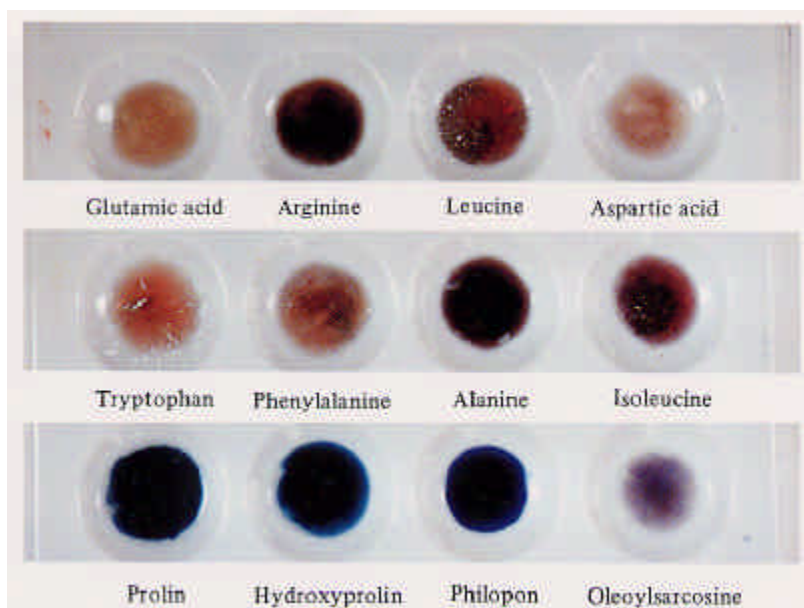


Photo.3 Color by Simon's test (1)
Compounds shown as Table5

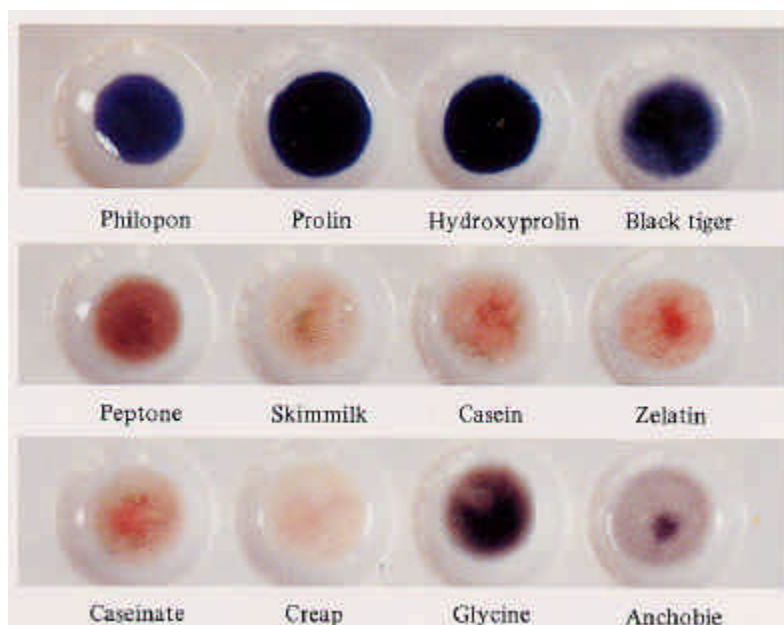


Photo.4 Color by Simon's test (2)
Compounds shown as Table5

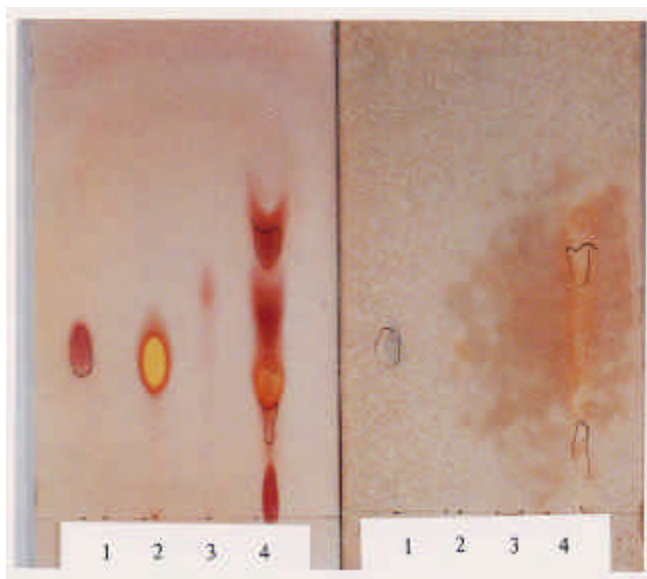


Photo.5 Thin layer chromatograms
 Silicagel G plates developed with
 methanol : ammonia (100/1.5)
 Color with (PtCl₄-KI) sol. (right), Ninhydrin (left)

- | | |
|-------------------|-----------------|
| 1 Methamphetamine | 3 Hydroxyprolin |
| 2 Prolin | 4 Black tiger |

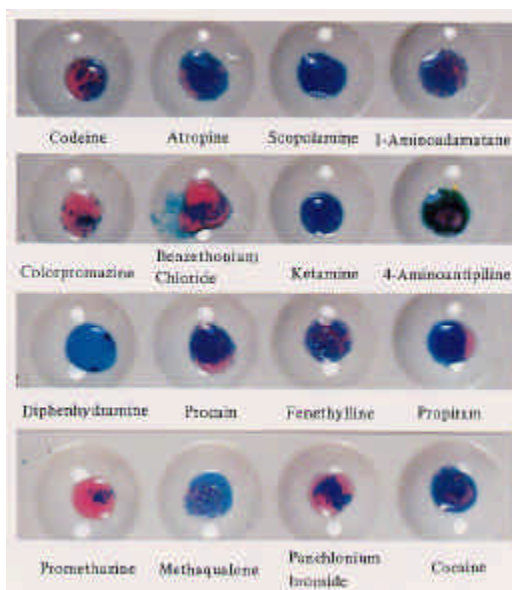


Photo.6 Color by Cobalt thiocyanate test
 Compounds shown as Table6



Photo 7 Thin layer chromatograms

Silicagel G plate developed with
methanol : ammonia(100/1.5)
Color with (PtCl₄-KI) sol.

- | | |
|-------------------------------|------------------------|
| 1 Morphine | 7 Narcotine |
| 2 Papaverine | 8 Methoxy phenothazine |
| 3 Dopamine | 9 Chloropromazine |
| 4 Bromo ergocriptine mesylate | 10 Promazine |
| 5 Heroin | 11 Promethazine |
| 6 Codeine | 12 Pentazocine |

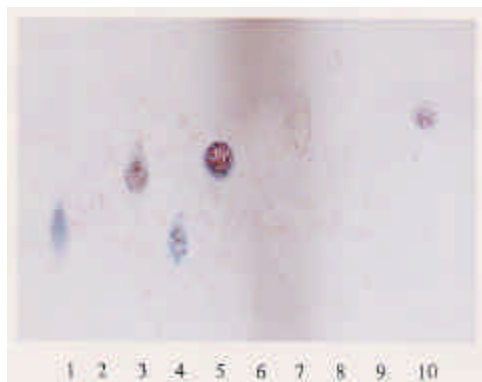


Photo 8 Thin layer chromatograms

Silicagel G plate developed with
methanol : ammonia (100/1.5)
Color with (PtCl₄-KI) sol.

- | | |
|-------------------|-----------------|
| 1 Philopon | 6 Adrenarine |
| 2 Phentermine | 7 Tryptophan |
| 3 Indenolol | 8 Allobarbital |
| 4 Phenethylamine | 9 Phenylalanine |
| 5 Diphenhydramine | 10 Fenethylline |

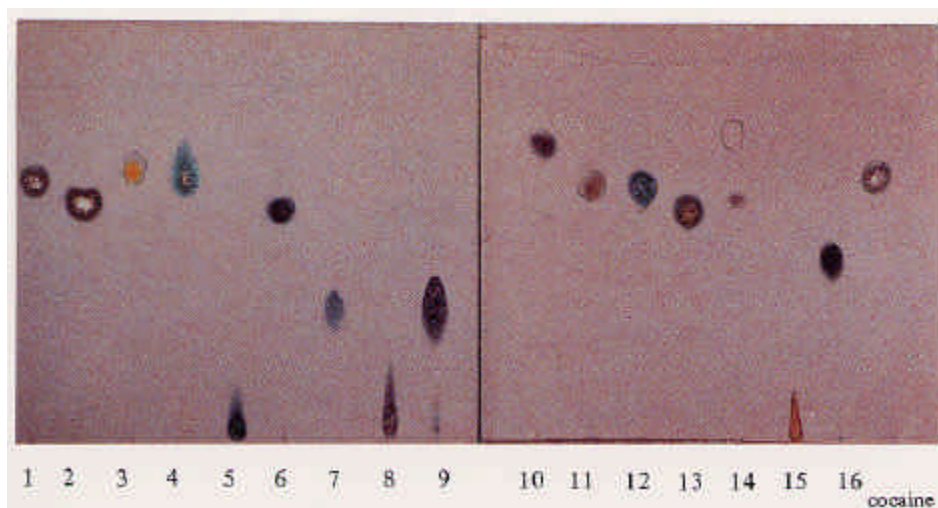


Photo 9 Thin layer chromatgrams

Silicagel G plate developed with
methanol: ammonia (100/1.5)

Color with (PtCl₄-KI) sol.

- | | |
|---------------------------|------------------------|
| 1 Cocaine | 9 Diphenhydramine |
| 2 Atropine | 10 Procaine |
| 3 Scopolamine | 11 Fenethylline |
| 4 1-amino adamantane | 12 Propiram |
| 5 Chlorpromazine | 13 Promethazine |
| 6 Benzethonium chlororide | 14 Methaqualone |
| 7 Ketamine | 15 Panchlonium bromide |
| 8 4-Amino antipiline | 16 Codeine |