

# フェネチルアミン系薬物の鑑別方法の検討

荻野 雅人\*, 内木 太一\*, 大類 仁\*, 小曾根一欽\*, 山崎 光廣\*

## Study of Method for Identifying Phenethylamine Drugs

Masato OGINO\*, Taichi NAIKI\*, Hitoshi ORUI\*, Kazuyoshi KOSONE\* and Mitsuhiro YAMAZAKI\*

\* Tokyo Customs Laboratory

2-7-11, Aomi, Koto-Ku, Tokyo 135-8615

Gas chromatography mass spectrometry (GC-MS) is one of the most commonly used techniques for the identification of forensic drugs. In this study, 57 phenethylamine drugs such as methamphetamine and ephedrine were analyzed with electron impact ionization mass spectrometry (EI-MS). It was found that several phenethylamine drugs gave analogous EI-MS spectra, and so it was difficult to identify them by EI-MS spectra only. Nevertheless, these drugs could be identified by means of EI-MS for TFA derivatives, chemical ionization mass spectrometry (CI-MS), infrared spectroscopy (IR), nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) and high performance liquid chromatography (HPLC). As a result, all 57 phenethylamine drugs could be identified by combinations of EI-MS, EI-MS for TFA derivatives, CI-MS, IR, NMR and HPLC according to the substances contained.

## 1. 緒 言

日本国内において法規制されている薬物の中でも、覚せい剤や MDMA に代表されるフェネチルアミン系薬物は、とりわけ本邦に密輸入される事例が多いことに加え、最近では、新たに麻薬及び薬事法第 2 条第 14 項に規定する指定薬物（以下、「指定薬物」という。）に追加されたものや、これらに類似した化学構造をもったものが増加していることから、鑑定を行う上でこれらの薬物の鑑別方法を確立することは重要である。

税関での薬物分析において、ガスクロマトグラフィー質量分析法（以下、「GC-MS」という。）は、成分を特定する上で重要な役割を担っている。しかし、フェネチルアミン系薬物の中には、電子衝撃イオン化法（以下、「EI 法」という。）で測定したときに、ベースピークに対するその他のフラグメントピークの相対的強度が小さく、類似した EI 法によるマススペクトル（以下、「EI-MS スペクトル」という。）を示すものがあるため、鑑別が困難な場合がある。

これまで、フェネチルアミン系薬物の中で、MDMA、MBDB、メチロンなどの類似化合物、MDMA の位置異性体、カチンとその

光学異性体といった特定のものに着目し、それらの鑑別法について検討した報告<sup>1)~4)</sup>はいくつかあるが、EI-MS スペクトルが類似しているフェネチルアミン系薬物全般について、系統的に鑑別法を検討した事例はほとんどない。

本研究では、メタンフェタミン、MDMA 等の 57 種類のフェネチルアミン系薬物のマススペクトル（EI 法、トリフルオロ酢酸で誘導体化し EI 法で測定する方法（以下、「TFA 誘導体化法」という。）及び化学イオン化法（以下、「CI 法」という。）、赤外吸収スペクトル並びに核磁気共鳴スペクトルのデータベースを作成した。また、EI-MS スペクトルでは鑑別が困難なものについて、GC-MS（CI 法及び TFA 誘導体化法）、赤外分光法、核磁気共鳴分光法並びに高速液体クロマトグラフィーを用いた鑑別方法について検討を行ったので報告する。

## 2. 実 験

### 2.1 試料及び試薬

#### 2.1.1 試 料

使用した試料を Table 1 に示す。

\* 東京税関業務部 〒135-8615 東京都江東区青海 2-7-11

Table 1 Phenethylamine drugs used in this study

| Substances                                |                         |                            |                                  |
|-------------------------------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------------------|
| Stimulants                                | Amphetamine             | Methamphetamine            |                                  |
| Precursors of Stimulants                  | Dimethylamphetamine     | Ephedrine                  | Methylephedrine                  |
|                                           | Norephedrine            |                            |                                  |
| Narcotics                                 | Brolamphetamine         | 2C-I                       | 2C-T-2                           |
|                                           | 2C-T-4                  | 2C-T-7                     | N-Hydroxy MDA                    |
|                                           | MBDB                    | MDA                        | MDE                              |
|                                           | MDMA                    | Methcathinone              | Methylone                        |
|                                           | TMA-2                   |                            |                                  |
| Psychotropic drugs                        | Amphetamine             | Benzphetamine              | Ethylamphetamine                 |
|                                           | Fenethylamine           | Fenproporex                | (+)-Norpseudoephedrine(Cathine)  |
|                                           | Phentermine             |                            |                                  |
| Designated Substances (Shitei- yakubutsu) | ALEPH-2                 | Buthylone                  | DOC                              |
|                                           | DOI                     | Ethocathinone              | Ethylone                         |
|                                           | p-Fluoromethamphetamine | HMDMA                      | 4-Methylmethcathinone            |
|                                           | MMDA-2                  | PMMA                       | TMA-6                            |
| Noncontrolled substances                  | 3-Amino-1-phenylbutane  | ALEPH                      | p-Chloroamphetamine              |
|                                           | Chlorpheniramine        | N,N-Dimethylphenethylamine | Fenfluramine                     |
|                                           | Fluoxetine              | 3-FMC                      | Hordenine                        |
|                                           | o-MBDB                  | o-MDA                      | o-MDDM                           |
|                                           | o-MDMA                  | Mephentermine              | 3,4-Methylenedioxyphenethylamine |
|                                           | N-Methylphenethylamine  | (-)-Norpseudoephedrine     | Propranolol                      |
|                                           | Sibutramine             |                            |                                  |

## 2.1.2 標準炭化水素

標準直鎖脂肪族炭化水素（炭素数 10～25、東京化成）

## 2.1.3 TFA 誘導体化試薬

無水トリフルオロ酢酸（GL Sciences）

## 2.2 装置及び測定条件

### 2.2.1 ガスクロマトグラフ質量分析計

#### 2.2.1(1) EI 法

装置 : Agilent 7890 (GC) /5975 (MS)  
 カラム : DB-5MS 30 m×0.25 mm I.D., 0.25 µm (Agilent)  
 カラム温度 : 80℃ (1 min) → (20℃/min) → 320℃ (3 min)  
 注入口温度 : 320℃  
 スプリット比 : 50 : 1  
 マスレンジ : 33～550 m/z

#### 2.2.1(2) CI 法

装置 : HP 6890 (GC) /5973 (MS)  
 マスレンジ : 43～550 m/z  
 反応ガス : メタン  
 ※カラム、カラム温度、注入口温度、スプリット比は EI 法と同様

### 2.2.2 フーリエ変換赤外分光光度計

装置 : Nicolet Magna-IR 560  
 測定法 : KBr 錠剤法

### 2.2.3 核磁気共鳴装置

装置 : Varian Mercury-300

測定核種 : <sup>1</sup>H

溶媒 : 重水

## 2.2.4 高速液体クロマトグラフ

装置 : Agilent 1100  
 検出器 : フォトダイオードアレイ検出器  
 カラム : ZORBAX Extend-C18 150mm×4.6mm I.D. (Agilent)  
 カラム温度 : 40℃  
 移動相 : 水/エタノール/ピロリジン=500/500/0.5

## 2.3 GC-MS による分析

### 2.3.1 EI 法及び CI 法

試料をアルカリ性条件下クロロホルム抽出したものについて EI 法及び CI 法で分析を行った。

### 2.3.2 TFA 誘導体化法

試料をアルカリ性条件下クロロホルム抽出したものに酢酸を加え、105℃のホットプレートで蒸発乾固し、無水トリフルオロ酢酸を加えて 70℃のホットプレート上で 5 分間誘導体化反応を行った。

この反応で得られた溶液を EI 法で分析を行った。

### 2.3.3 保持指標 (Retention index)

EI 法の測定条件において標準直鎖脂肪族炭化水素（炭素数 10～25）の保持時間を指標とし、次式によりフェネチルアミン系薬物の保持指標  $I_X$  を求めた。

$$I_X = 100N + 100(N+1) ((t_{RX} - t_{RN}) / (t_{R(N+1)} - t_{RN}))$$

N：試料の直前に現れる直鎖脂肪族炭化水素の炭素数

$t_{RX}$ ：試料の保持時間

$t_{RN}$ ：試料の直前に現れる直鎖脂肪族炭化水素の保持時間

$t_{R(N+1)}$ ：試料の直後に現れる直鎖脂肪族炭化水素の保持時間

## 2.4 赤外分光法による分析

試料が遊離塩基のものについては、塩酸塩にし、その他のものについては、そのまま KBr 錠剤法で分析を行った。

## 2.5 核磁気共鳴分光法による分析

2.4 で用いた試料を重水に溶解し、分析を行った。

## 2.6 高速液体クロマトグラフィーによる分析

EI 法による分析を行った結果、類似した EI-MS スペクトルを示す試料について分析を行った。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 GC-MS

#### 3.1.1 EI 法

##### 3.1.1(1) フェネチルアミン系薬物の EI-MS スペクトル

EI-MS スペクトルのベースピーク及び主要なフラグメントイオンピークを Table 2 に示す。

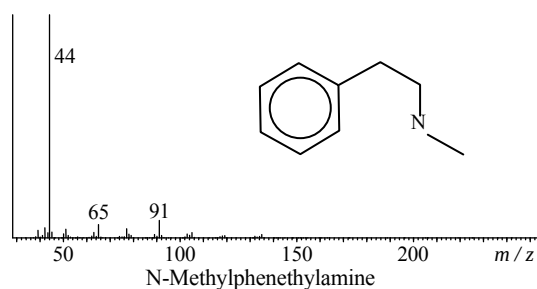
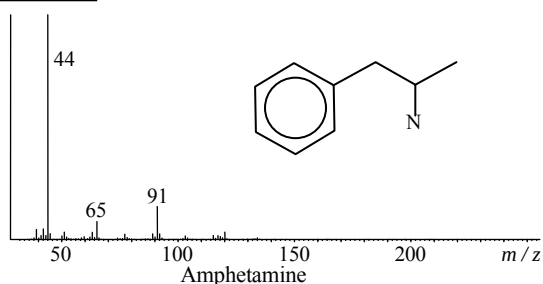
フェネチルアミン系薬物の EI-MS スペクトルは、窒素原子に結合している炭素鎖の長さに応じて  $m/z$  44、58、72 などのベースピークが観測されるが、ベースピーク以外に特徴的なフラグメントイオンピークが存在せず、この結果、類似のマススペクトルを示すために相互の鑑別が困難なものが数多く存在した。類似のマススペクトルを示すフェネチルアミン系薬物について、いくつかのグループに分けた結果を Table 3 に示す。また、これらの EI-MS スペクトルを Fig.1 に示す。

Table 2 EI-MS data of phenethylamine drugs

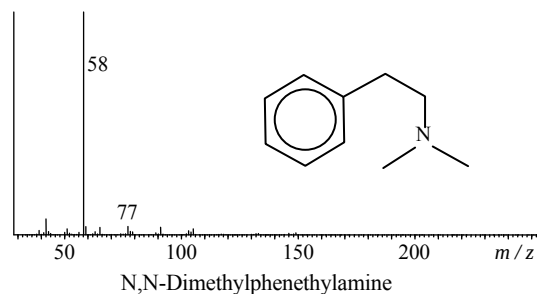
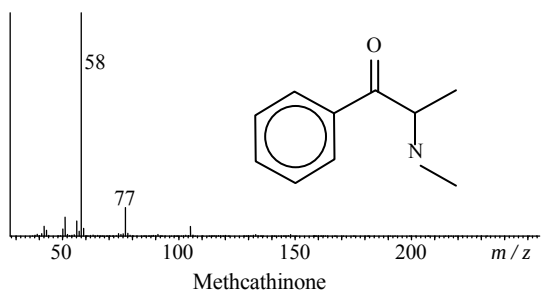
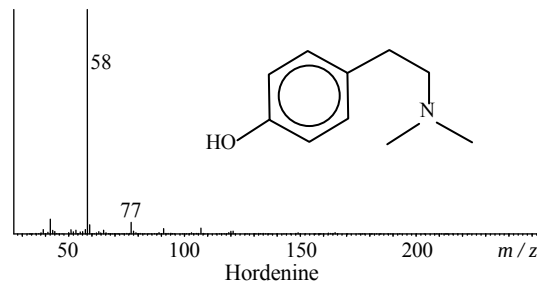
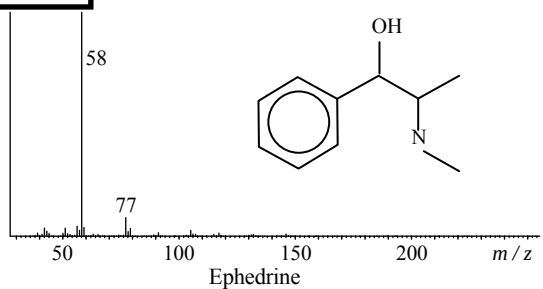
| substances                      | Mol wt | Retention index | Base peak | Fragment ions of EI-MS mass spectra ( $m/z$ (%))                        |
|---------------------------------|--------|-----------------|-----------|-------------------------------------------------------------------------|
| ALEPH                           | 241    | 1931            | 44(100)   | 198(85), 183(23), 167(8), 152(6), 91(4), 137(4), 77(4), 121(3), 241(3)  |
| ALEPH-2                         | 255    | 1965            | 44(100)   | 212(78), 197(12), 183(9), 153(6), 138(3), 255(2)                        |
| 3-Amino-1-phenylbutane          | 149    | 1261            | 44(100)   | 91(35), 132(27), 117(16), 65(8), 77(7), 51(5), 149(1)                   |
| Amphetamine                     | 135    | 1140            | 44(100)   | 91(14), 65(8), 51(3), 120(3), 77(2), 115(2), 103(1)                     |
| Brolamphetamine                 | 274    | 1838            | 44(100)   | 230(9), 232(9), 77(5), 105(2), 121(2), 215(2), 217(1), 201(1), 199(1)   |
| p-Chloroamphetamine             | 170    | 1347            | 44(100)   | 89(7), 125(6), 63(4), 91(4), 99(2), 127(2), 75(2), 154(1), 168(0.5)     |
| Fluoxetine                      | 309    | 1887            | 44(100)   | 104(8), 91(5), 309(4), 77(4), 78(4), 148(3), 59(3), 183(1), 251(1)      |
| DOC                             | 230    | 1751            | 44(100)   | 186(15), 188(5), 77(5), 171(3), 99(2), 155(2)                           |
| DOI                             | 321    | 1947            | 44(100)   | 278(18), 77(5), 91(4), 105(3), 121(2), 263(2), 247(2)                   |
| MDA                             | 179    | 1501            | 44(100)   | 136(30), 135(14), 77(11), 51(10), 105(3), 63(2), 179(2)                 |
| o-MDA                           | 179    | 1464            | 44(100)   | 77(9), 51(8), 135(7), 179(3), 105(2), 164(1)                            |
| N-Methylphenethylamine          | 135    | 1160            | 44(100)   | 91(8), 65(6), 77(4), 51(4), 105(2), 135(2)                              |
| Norephedrine                    | 151    | 1347            | 44(100)   | 77(15), 79(9), 51(6), 105(4), 107(3), 117(2), 118(2), 132(1)            |
| (+)-Norpseudoephedrine(Cathine) | 151    | 1342            | 44(100)   | 77(14), 79(8), 51(6), 105(4), 107(2), 117(2), 118(2), 132(1)            |
| (-)-Norpseudoephedrine          | 151    | 1342            | 44(100)   | 77(15), 79(8), 51(6), 105(4), 107(3), 117(3), 118(2), 132(1)            |
| N,N-Dimethylphenethylamine      | 149    | 1176            | 58(100)   | 42(7), 77(4), 91(3), 65(3), 105(3), 51(3), 149(1)                       |
| Ephedrine                       | 165    | 1390            | 58(100)   | 77(8), 51(4), 42(4), 105(3), 91(1), 117(1), 146(1), 132(1)              |
| p-Fluoromethamphetamine         | 167    | 1206            | 58(100)   | 109(12), 83(5), 42(4), 152(2), 137(1), 135(1), 133(1), 166(1)           |
| 3-FMC                           | 181    | 1328            | 58(100)   | 95(12), 56(11), 75(8), 42(5), 123(5), 50(2), 166(1)                     |
| HMDMA                           | 207    | 1683            | 58(100)   | 135(24), 207(10), 77(9), 131(6), 176(5), 161(3)                         |
| Hordenine                       | 165    | 1478            | 58(100)   | 42(6), 77(5), 107(3), 91(2), 121(2), 165(1)                             |
| MDMA                            | 193    | 1556            | 58(100)   | 77(7), 135(7), 51(5), 136(4), 42(3), 89(2), 105(2), 178(1)              |
| o-MDMA                          | 193    | 1514            | 58(100)   | 77(6), 51(5), 135(4), 42(3), 105(2), 89(2), 178(1)                      |
| Methamphetamine                 | 149    | 1195            | 58(100)   | 91(10), 65(5), 42(4), 134(2), 77(2), 115(2), 117(1)                     |
| Methcathinone                   | 163    | 1353            | 58(100)   | 77(13), 51(8), 42(4), 105(4), 148(1), 133(1)                            |
| 4-Methylmethcathinone           | 177    | 1475            | 58(100)   | 91(8), 65(7), 119(4), 42(3), 89(2)                                      |
| Methylone                       | 207    | 1738            | 58(100)   | 63(6), 65(6), 149(5), 121(5), 42(3), 91(2)                              |
| Phentermine                     | 149    | 1178            | 58(100)   | 91(12), 42(7), 65(6), 134(6), 117(3), 115(3), 77(1)                     |
| PMMA                            | 179    | 1454            | 58(100)   | 121(6), 78(4), 77(4), 91(2), 148(1), 164(1)                             |
| Buthylone                       | 221    | 1808            | 72(100)   | 57(7), 65(6), 63(5), 149(5), 121(4), 42(4), 44(3), 56(3), 91(2), 192(1) |
| Dimethylamphetamine             | 163    | 1261            | 72(100)   | 91(7), 42(5), 44(4), 56(4), 65(3), 117(1), 115(1), 148(1)               |
| Ethocathinone                   | 177    | 1409            | 72(100)   | 44(32), 77(13), 51(7), 105(5), 42(5), 56(3), 132(1), 91(1)              |
| Ethylamphetamine                | 163    | 1246            | 72(100)   | 44(22), 91(13), 65(5), 56(3), 148(2), 115(2), 117(2)                    |
| Ethylone                        | 221    | 1792            | 72(100)   | 44(22), 65(7), 149(6), 63(6), 121(5), 42(4), 91(3), 56(2)               |
| Fenfluramine                    | 231    | 1239            | 72(100)   | 44(25), 159(9), 109(4), 216(2), 119(2), 212(1), 230(1)                  |
| MBDB                            | 207    | 1648            | 72(100)   | 135(7), 77(6), 89(6), 57(6), 51(4), 42(4), 178(3)                       |

|                                 |     |      |          |                                                                               |
|---------------------------------|-----|------|----------|-------------------------------------------------------------------------------|
| o-MBDB                          | 207 | 1598 | 72(100)  | 77(6), 178(5), 57(5), 89(5), 135(4), 42(4), 51(4)                             |
| o-MDDM                          | 207 | 1571 | 72(100)  | 77(4), 42(4), 51(3), 44(3), 56(3), 135(2), 105(1), 192(1)                     |
| MDE                             | 207 | 1600 | 72(100)  | 44(18), 77(7), 135(6), 51(4), 105(2), 56(2), 163(1), 192(1)                   |
| Mephentermine                   | 163 | 1273 | 72(100)  | 91(10), 56(5), 148(5), 65(4), 117(2), 115(2), 133(1)                          |
| Methylephedrine                 | 179 | 1434 | 72(100)  | 77(6), 42(5), 44(5), 56(4), 105(2), 91(1)                                     |
| Propranolol                     | 259 | 2221 | 72(100)  | 115(17), 144(9), 56(6), 127(6), 43(5), 215(4), 259(4), 100(3), 102(3), 244(2) |
| Benzphetamine                   | 239 | 1883 | 91(100)  | 148(84), 65(10), 149(9), 92(8), 42(3), 56(3), 77(2), 117(1)                   |
| Fenproporex                     | 188 | 1627 | 97(100)  | 56(46), 91(17), 68(9), 65(6), 132(2), 115(2), 117(2), 173(1)                  |
| Amphepamone                     | 205 | 1519 | 100(100) | 44(12), 72(10), 77(8), 42(4), 51(4), 56(4), 105(4)                            |
| Sibutramine                     | 280 | 1882 | 114(100) | 72(15), 115(10), 58(5), 42(3), 128(2), 129(2), 101(2)                         |
| N-Hydroxy MDA                   | 195 | 1690 | 136(100) | 60(76), 135(58), 77(26), 44(20), 51(18), 42(15), 160(4), 193(4)               |
| 3,4-Methylenedioxypheethylamine | 165 | 1473 | 136(100) | 135(57), 77(27), 51(19), 165(16), 106(8), 39(5), 63(4)                        |
| MMDA-2                          | 209 | 1694 | 166(100) | 44(94), 151(30), 77(11), 135(8), 53(7), 121(3), 209(3)                        |
| TMA-2                           | 225 | 1738 | 182(100) | 44(82), 167(36), 151(14), 139(8), 136(7), 77(4), 69(4), 95(4), 91(4)          |
| TMA-6                           | 225 | 1771 | 182(100) | 44(61), 121(16), 136(12), 183(11), 151(10), 167(6)                            |
| 2C-T-4                          | 255 | 1962 | 183(100) | 226(72), 184(39), 255(31), 153(27), 169(21), 138(7), 211(4)                   |
| Chlorpheniramine                | 275 | 2059 | 203(100) | 58(42), 205(32), 202(20), 204(20), 167(19), 72(13), 180(3), 216(2), 230(2)    |
| 2C-T-2                          | 241 | 1961 | 212(100) | 211(53), 183(41), 241(29), 153(24), 197(21), 181(16)                          |
| 2C-T-7                          | 255 | 2044 | 226(100) | 225(56), 183(54), 153(30), 255(29), 169(26), 211(6)                           |
| Fenethylline                    | 341 | -    | 250(100) | 207(39), 91(26), 70(20), 119(7), 42(6), 56(6), 148(5), 181(5)                 |
| 2C-I                            | 307 | 1942 | 278(100) | 263(20), 307(15), 77(13), 91(10), 247(8), 105(7), 180(3)                      |

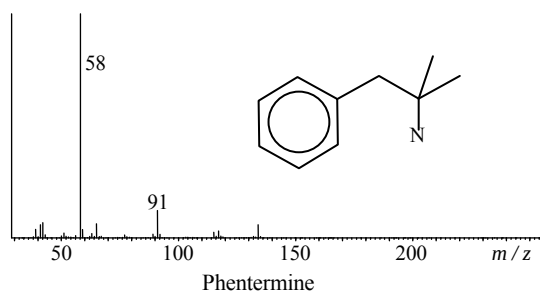
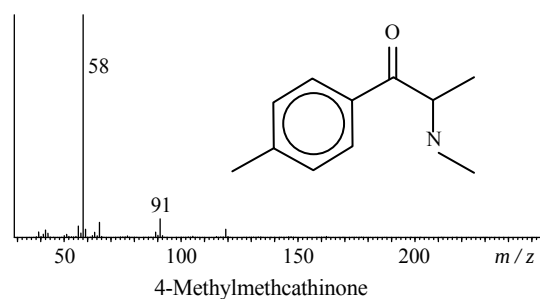
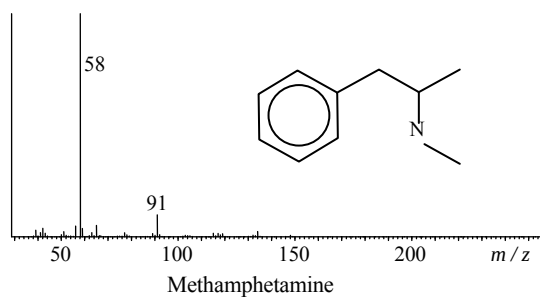
## Group I



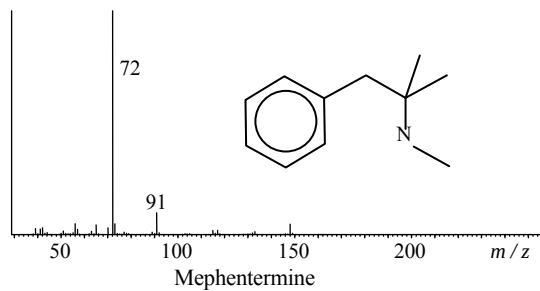
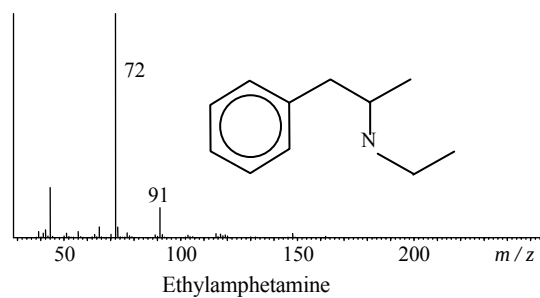
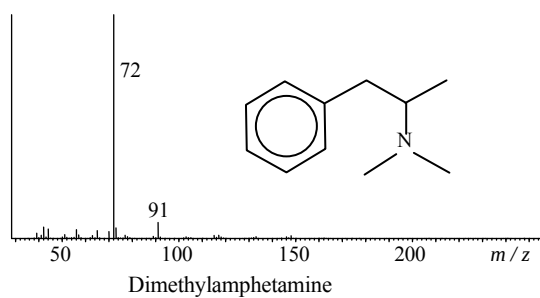
## Group II



**Group III**



**Group IV**



**Group V**

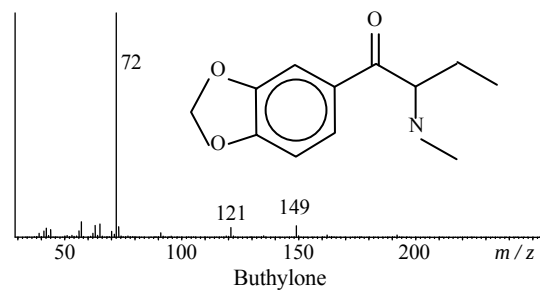
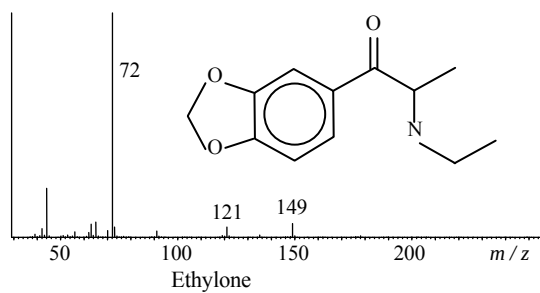


Fig.1 EI-MS spectra of phenethylamine drugs (Group I-V)

Table 3 Groups of substances that give similar EI-MS spectra

| Group | Substances                 |                        |               |
|-------|----------------------------|------------------------|---------------|
| I     | Amphetamine                | N-Methylphenethylamine |               |
| II    | Ephedrine                  | Hordenine              | Methcathinone |
|       | N,N-Dimethylphenethylamine |                        |               |
| III   | Methamphetamine            | 4-Methylmethcathinone  | Phentermine   |
| IV    | Dimethylamphetamine        | Ethylamphetamine       | Mephentermine |
| V     | Ethylone                   | Buthylone              |               |

### 3.1.1(2) フェネチルアミン系薬物の開裂パターン

フェネチルアミン系薬物は、開裂後の窒素原子を含む側のフラグメントイオンの質量が同じで、かつ、開裂時に正電荷を受取りやすいために、 $m/z$  44、58、72 のピークが強く検出され、結果的に類似した EI-MS スペクトルを示すものと推測される。

Group III の 3 試料を例にすると、メタンフェタミンとフェンテルミンは構造異性体であり、ほぼ同じ EI-MS スペクトルを示し、ベースピークが  $m/z$  58、次に強度の大きいピークが  $m/z$  91 となった。これは、Fig. 2 に示すように、メタンフェタミンとフェンテ

ルミンはいずれも、窒素原子の  $\alpha$  位- $\beta$  位で開裂して、 $m/z$  58 及び 91 のフラグメントイオンを生じるためと考えられる。

一方、4-メチルメトカチノンは、メタンフェタミン及びフェンテルミンの構造異性体ではないが、これらと同様にベースピークが  $m/z$  58、次に強度の大きいピークが  $m/z$  91 となった。これは、窒素原子の  $\beta$  位がカルボニル基もしくは  $\beta$  位にヒドロキシル基が結合したものは、窒素原子の  $\alpha$  位- $\beta$  位で開裂するほか、さらに  $\beta$  位炭素とフェニル基の間でも開裂し、 $m/z$  58 及び  $m/z$  91 のフラグメントイオンを生じるためと考えられる (Fig.3)。

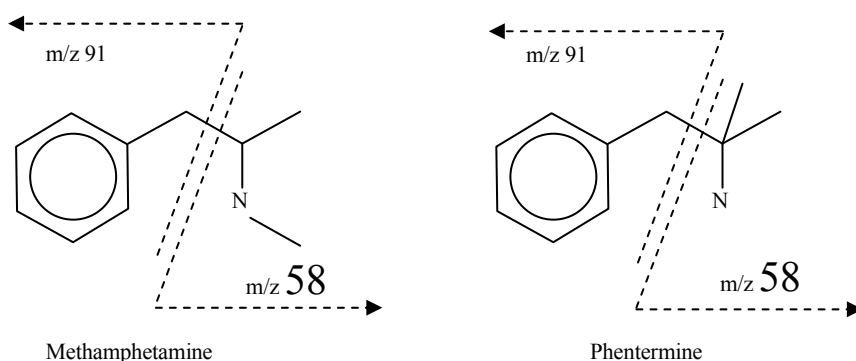


Fig.2 Fragmentation patterns in mass spectra of methamphetamine and phentermine

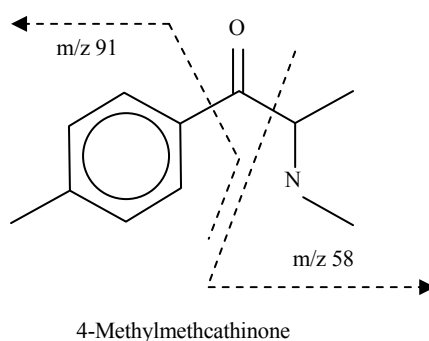


Fig.3 Fragmentation pattern in mass spectrum of 4-methylmethcathinone

### 3.1.2 CI 法

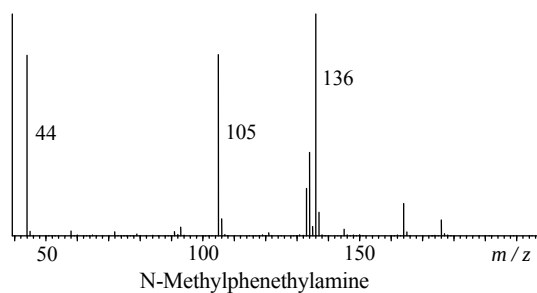
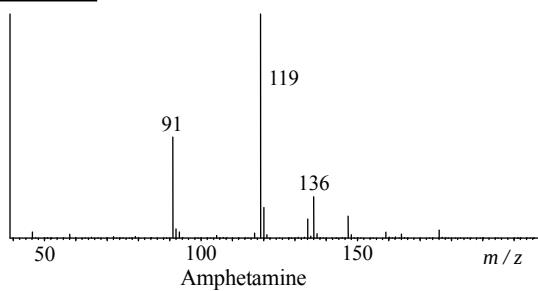
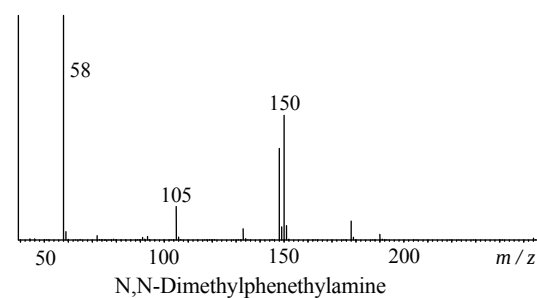
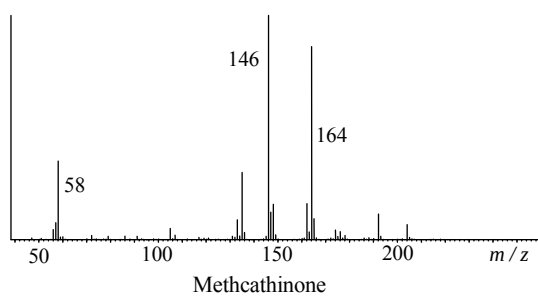
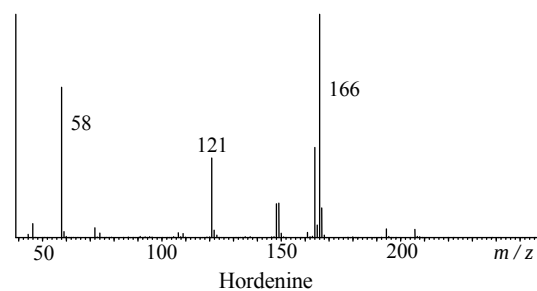
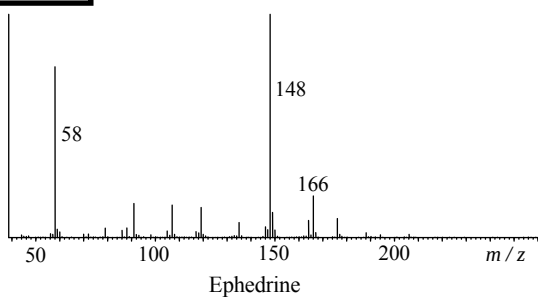
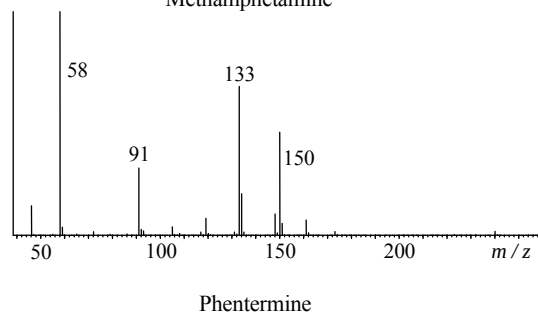
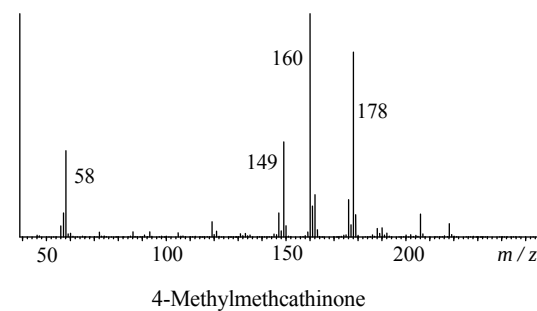
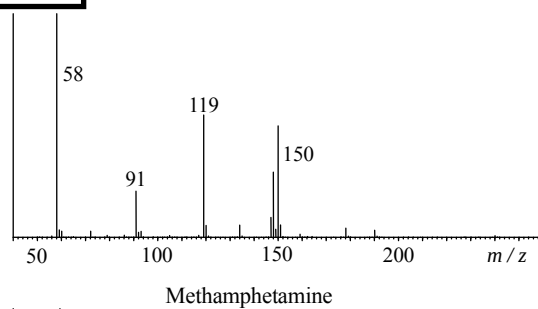
CI 法によるマススペクトル (以下、「CI-MS スペクトル」という。)のプロトン化分子イオンピーク及び主要なフラグメントイオンピークを Table 4 に、Group I ~ V の試料の CI-MS スペクトルを Fig.4 に示す。

CI-MS スペクトルは、プロトン化分子イオンピークの他に、い

くつかの特徴的なフラグメントイオンピークが観測された。Group I、II、III及びVのグループ内の試料については、CI 法による鑑別は可能であった。Group IV のジメチルアンフェタミン及びエチランフェタミンについては、類似の CI-MS スペクトルを示したため、鑑別は困難であった。

Table 4 CI-MS data of phenethylamine drugs

| Base Peak<br>(EI-MS) | Substances                       | Mol wt | Fragment ions of CI-MS mass spectra ( <i>m/z</i> ) |
|----------------------|----------------------------------|--------|----------------------------------------------------|
| 44                   | ALEPH                            | 241    | 44, 151, 198, 225, 242                             |
|                      | ALEPH-2                          | 255    | 44, 151, 179, 212, 239, 256                        |
|                      | 3-Amino-1-phenylbutane           | 149    | 44, 91, 119, 133, 150                              |
|                      | Amphetamine                      | 135    | 91, 119, 120, 134, 136                             |
|                      | Brolamphetamine                  | 274    | 44, 179, 230, 232, 257, 259                        |
|                      | p-Chloroamphetamine              | 170    | 44, 125, 134, 153, 155, 170                        |
|                      | Fluoxetine                       | 309    | 44, 105, 143, 148, 186, 310                        |
|                      | DOC                              | 230    | 44, 151, 186, 213, 215, 230                        |
|                      | DOI                              | 321    | 44, 152, 179, 278, 305, 322                        |
|                      | MDA                              | 179    | 44, 136, 137, 163, 180                             |
|                      | o-MDA                            | 179    | 44, 135, 151, 163, 180                             |
|                      | N-Methylphenethylamine           | 135    | 44, 105, 136                                       |
|                      | Norephedrine                     | 151    | 44, 74, 91, 107, 119, 134, 152                     |
|                      | (+)-Norpseudoephedrine(Cathine)  | 151    | 44, 74, 91, 107, 119, 134, 152                     |
|                      | (-)-Norpseudoephedrine           | 151    | 44, 74, 91, 107, 119, 134, 152                     |
| 58                   | N,N-Dimethylphenethylamine       | 149    | 58, 105, 133, 148, 150                             |
|                      | Ephedrine                        | 165    | 58, 91, 107, 119, 135, 148, 166                    |
|                      | p-Fluoromethamphetamine          | 167    | 58, 91, 109, 137, 148, 165, 166, 168               |
|                      | 3-FMC                            | 181    | 58, 105, 133, 153, 164, 182                        |
|                      | HMDMA                            | 207    | 58, 135, 147, 163, 177, 192, 208                   |
|                      | Hordenine                        | 165    | 166, 58, 164, 121, 148, 149                        |
|                      | MDMA                             | 193    | 58, 137, 163, 176, 192, 194                        |
|                      | o-MDMA                           | 193    | 58, 135, 151, 163, 178, 192, 194                   |
|                      | Methamphetamine                  | 149    | 58, 91, 119, 134, 148, 150                         |
|                      | Methcathinone                    | 163    | 58, 133, 135, 146, 162, 164                        |
|                      | 4-Methylmethcathinone            | 177    | 58, 119, 149, 160, 176, 178                        |
|                      | Methylone                        | 207    | 58, 151, 160, 179, 190, 208                        |
|                      | Phentermine                      | 149    | 46, 58, 91, 119, 133, 148, 150                     |
|                      | PMMA                             | 179    | 58, 72, 121, 149, 164, 178, 180                    |
| 72                   | Buthylone                        | 221    | 72, 149, 174, 193, 204, 222                        |
|                      | Dimethylamphetamine              | 163    | 46, 72, 91, 119, 148, 162, 164                     |
|                      | Ethocathinone                    | 177    | 72, 135, 160, 178                                  |
|                      | Ethylamphetamine                 | 163    | 72, 91, 119, 148, 162, 164                         |
|                      | Ethylone                         | 221    | 72, 151, 179, 204, 206, 222                        |
|                      | Fenfluramine                     | 231    | 72, 187, 212, 230, 232                             |
|                      | MBDB                             | 207    | 72, 135, 147, 163, 177, 190, 206, 208              |
|                      | o-MBDB                           | 207    | 72, 135, 163, 177, 206, 208                        |
|                      | o-MDDM                           | 207    | 58, 72, 163, 192, 206, 208                         |
|                      | MDE                              | 207    | 72, 137, 163, 191, 206, 208                        |
|                      | Mephentermine                    | 163    | 60, 72, 91, 133, 148, 162, 164                     |
|                      | Methylephedrine                  | 179    | 46, 72, 91, 107, 119, 135, 162, 180                |
|                      | Propranolol                      | 259    | 58, 72, 116, 145, 260                              |
| Other                | Benzphetamine                    | 239    | 91, 119, 148, 162, 238, 240                        |
|                      | Fenproporex                      | 188    | 54, 70, 91, 97, 119, 148, 189                      |
|                      | Amphepramone                     | 205    | 74, 100, 135, 190, 206                             |
|                      | Sibutramine                      | 280    | 114, 187, 222, 244, 278, 280                       |
|                      | N-Hydroxy MDA                    | 195    | 44, 135, , 136, 137, 163, 178, 180, 191            |
|                      | 3,4-Methylenedioxyphenethylamine | 165    | 119, 136, 137, 149, 166                            |
|                      | MMDA-2                           | 209    | 44, 166, 167, 193, 208, 210                        |
|                      | TMA-2                            | 225    | 44, 168, 182, 209, 226                             |
|                      | TMA-6                            | 225    | 44, 182, 209, 224, 226                             |
|                      | 2C-T-4                           | 255    | 183, 197, 214, 226, 239, 256                       |
|                      | Chlorpheniramine                 | 275    | 168, 194, 203, 230, 239, 258, 273, 275             |
|                      | 2C-T-2                           | 241    | 63, 183, 199, 212, 225, 242                        |
|                      | 2C-T-7                           | 255    | 44, 183, 213, 226, 239, 256                        |
|                      | Fenethylline                     | 341    | 91, 119, 162, 250, 342                             |
|                      | 2C-I                             | 307    | 135, 152, 165, 181, 278, 291, 308                  |

**Group I****Group II****Group III**



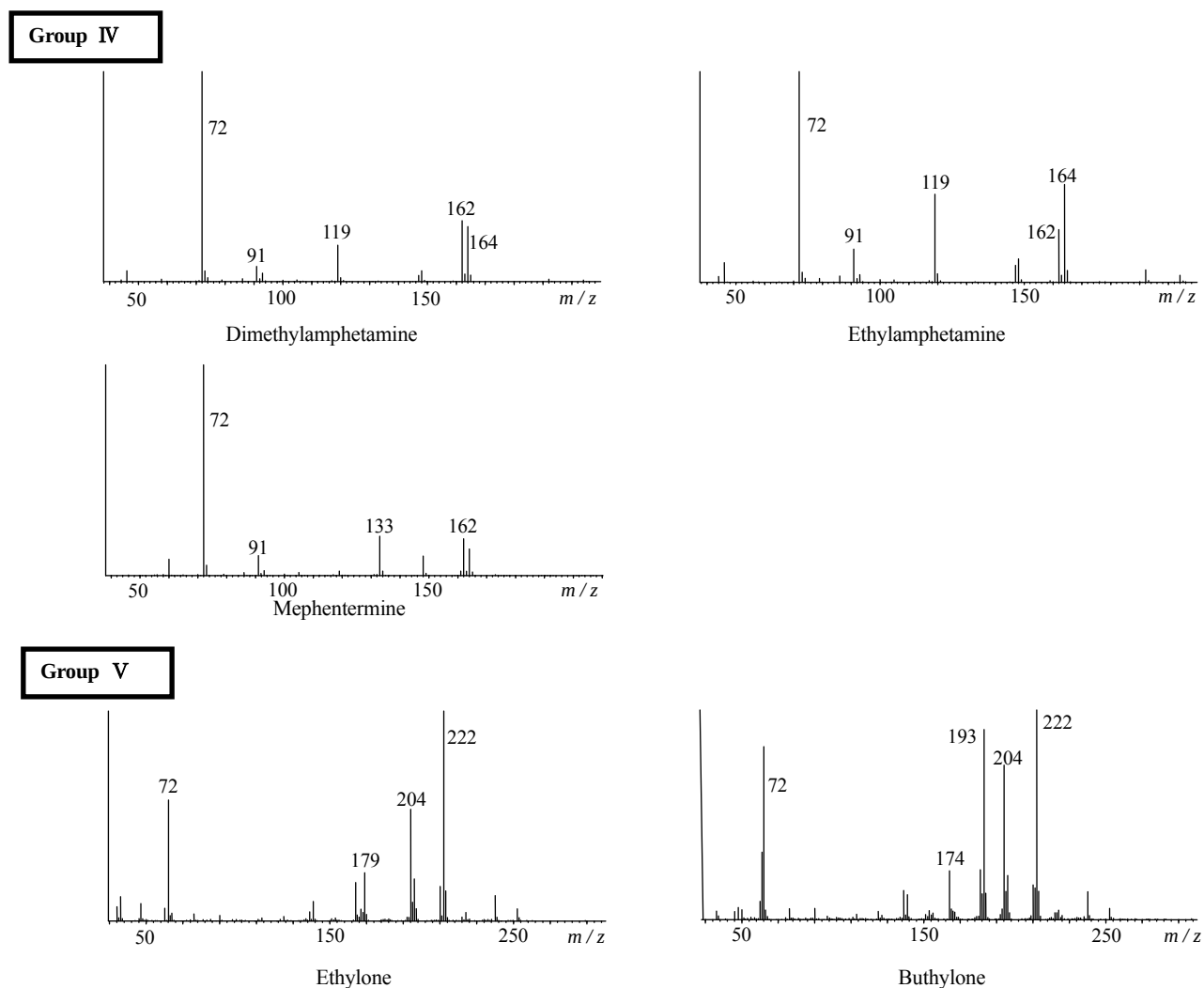


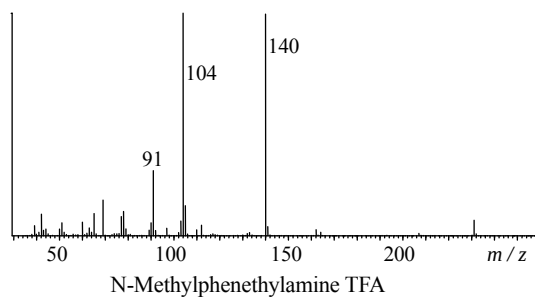
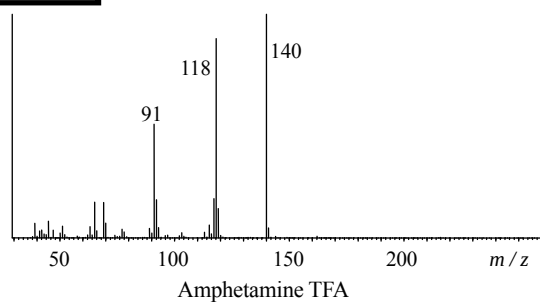
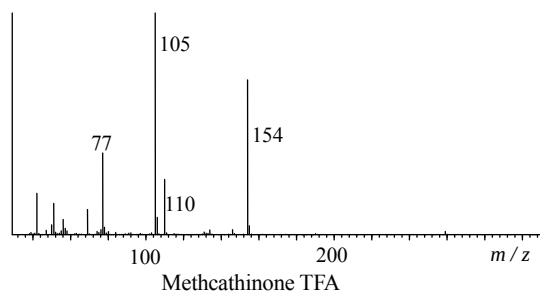
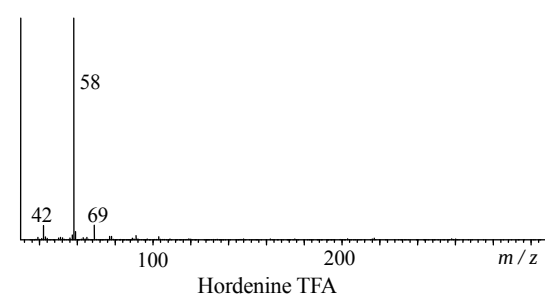
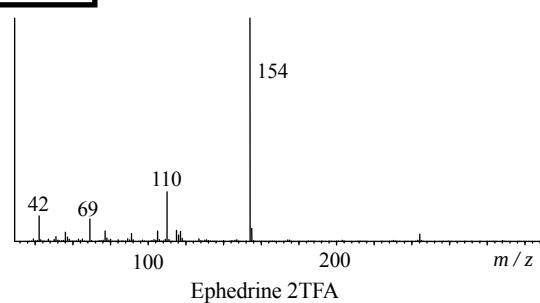
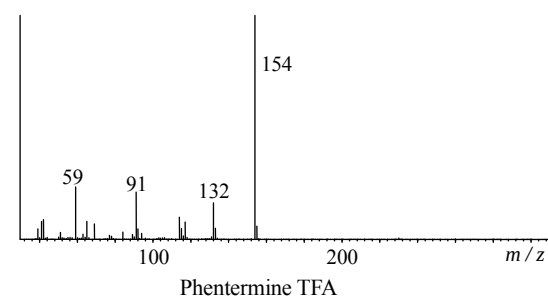
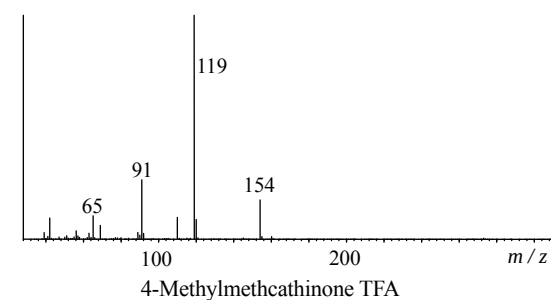
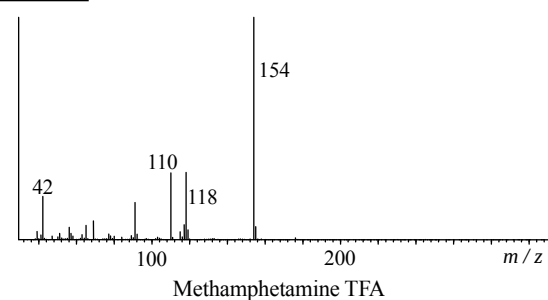
Fig.4 CI-MS spectra of phenethylamine drugs (Group I-V)

### 3.1.3 TFA 誘導体化法

第3級アミンはTFA誘導体化法により誘導体化されなかったが、それ以外の試料は、TFA誘導体化が可能であった。TFA誘導体のEI-MSスペクトルの主要なフラグメントイオンピークをTable 5に、Group I～Vの試料のTFA誘導体のEI-MSスペクトルをFig.5

に示す。

Group I、II、III及びIVのグループ内のTFA誘導体化が可能な試料については、相互の鑑別が可能であった。Group Vの試料については、類似したTFA誘導体のEI-MSスペクトルとなったため、相互の鑑別は困難であった。

**Group I****Group II****Group III**

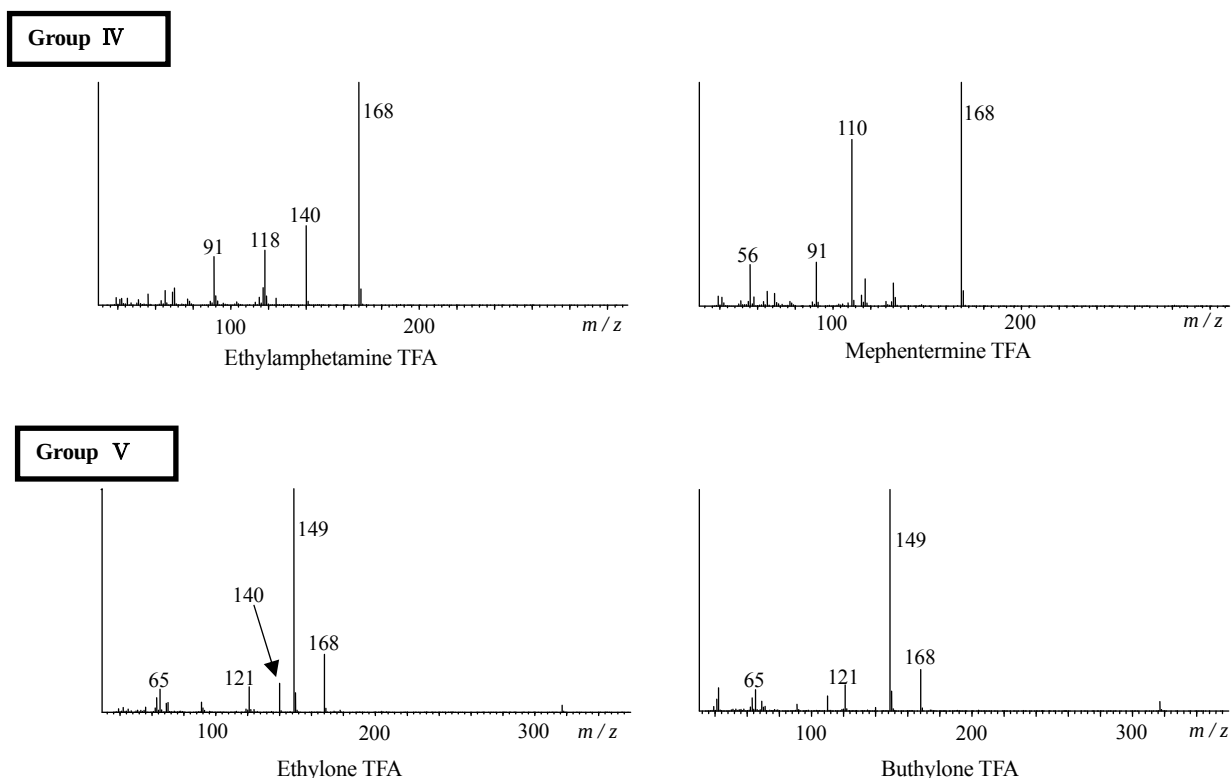


Fig.5 EI-MS spectra of TFA derivatives of phenethylamine drugs (Group I-V)

Table 5 EI-MS data of phenethylamine drugs (TFA derivatives)

| Base Peak<br>(EI-MS) | Substances                       | Fragment ions of EI-MS mass spectra of TFA derivatives (m/z (%))        |
|----------------------|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| 44                   | ALEPH                            | 197(100), 167(31), 337(25), 224(13), 152(12), 69(8), 91(5)              |
|                      | ALEPH-2                          | 211(100), 351(26), 181(15), 238(12), 153(10), 69(6)                     |
|                      | 3-Amino-1-phenylbutane           | 117(100), 91(75), 132(56), 141(42), 105(22), 245(19), 176(15)           |
|                      | Amphetamine                      | 140(100), 118(89), 91(51), 65(16), 69(16), 45(7)                        |
|                      | Brolamphetamine                  | 229(100), 231(96), 256(71), 258(70), 201(33), 199(33), 369(29), 371(28) |
|                      | p-Chloroamphetamine              | 140(100), 152(60), 125(25), 154(19), 69(15), 117(13), 89(13)            |
|                      | Fluoxetine                       | 117(100), 140(99), 244(40), 115(12), 69(10), 78(9), 91(8)               |
|                      | DOC                              | 185(100), 212(60), 187(33), 155(33), 325(27), 140(21), 69(13), 77(12)   |
|                      | DOI                              | 277(100), 304(70), 417(48), 247(35), 77(23), 140(22), 69(19), 162(14)   |
|                      | MDA                              | 135(100), 162(39), 77(19), 275(11), 51(10), 69(8), 140(7)               |
|                      | o-MDA                            | 162(100), 135(93), 140(68), 275(36), 77(33), 136(19), 51(19)            |
|                      | N-Methylphenethylamine           | 104(100), 140(94), 91(29), 69(16), 78(12), 231(5)                       |
|                      | Norephedrine                     | 140(100), 69(16), 230(14), 105(10), 77(8), 203(7), 117(6), 115(6)       |
|                      | (+)-Norpseudoephedrine (Cathine) | 140(100), 69(17), 230(11), 105(9), 77(8), 203(6), 117(6), 115(5)        |
|                      | (-)-Norpseudoephedrine           | 140(100), 69(16), 230(12), 105(9), 77(8), 203(6), 117(6), 115(5)        |
| 58                   | N,N-Dimethylphenethylamine       | -----                                                                   |
|                      | Ephedrine                        | 154(100), 110(22), 42(11), 69(10), 56(4), 91(3), 244(3)                 |
|                      | p-Fluoromethamphetamine          | 154(100), 110(37), 136(30), 42(23), 109(21), 69(10), 83(7)              |
|                      | 3-FMC                            | 154(100), 110(32), 123(25), 42(22), 95(20), 69(12), 75(10), 56(7)       |
|                      | HMDMA                            | 135(100), 234(62), 131(47), 58(46), 77(41), 303(36), 154(35), 110(35)   |
|                      | Hordenine                        | 58(100), 69(7), 42(6), 91(2), 103(1)                                    |
|                      | MDMA                             | 154(100), 162(78), 135(60), 110(36), 42(26), 77(22), 289(10)            |
|                      | o-MDMA                           | 154(100), 162(39), 110(30), 42(18), 77(11), 135(10), 289(10)            |
|                      | Methamphetamine                  | 154(100), 118(30), 110(30), 42(19), 91(17), 69(8), 65(6)                |
|                      | Methcathinone                    | 105(100), 154(70), 77(37), 110(25), 42(19), 51(14), 69(11)              |
|                      | 4-Methylmethcathinone            | 119(100), 91(26), 154(19), 65(10), 110(9), 42(9), 69(6)                 |

|       |                                  |                                                                        |
|-------|----------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
|       | Methylone                        | 149(100), 154(14), 121(13), 65(10), 110(8), 42(7), 303(5)              |
|       | Phentermine                      | 154(100), 59(23), 91(21), 132(16), 114(10), 42(9), 65(8)               |
|       | PMMA                             | 121(100), 148(77), 154(71), 110(27), 42(21), 78(13), 77(12), 69(11)    |
| 72    | Buthylone                        | 149(100), 168(19), 121(12), 42(10), 65(10), 110(7), 63(6), 317(4)      |
|       | Dimethylamphetamine              | -----                                                                  |
|       | Ethocathinone                    | 168(100), 105(62), 140(36), 77(33), 51(12), 70(9), 134(4)              |
|       | Ethylamphetamine                 | 168(100), 140(36), 118(25), 91(22), 70(8), 65(7), 56(5)                |
|       | Ethylone                         | 149(100), 168(26), 140(13), 121(11), 65(10), 63(6), 91(5), 317(3)      |
|       | Fenfluramine                     | 168(100), 140(36), 159(13), 70(8), 56(5), 186(4), 308(3)               |
|       | MBDB                             | 168(100), 176(66), 135(44), 42(29), 110(23), 77(17), 303(8)            |
|       | o-MBDB                           | 168(100), 176(35), 42(22), 110(18), 135(12), 77(10), 303(9)            |
|       | o-MDDM                           | -----                                                                  |
|       | MDE                              | 168(100), 162(60), 140(43), 135(34), 77(18), 51(10), 70(10), 303(6)    |
|       | Mephentermine                    | 168(100), 110(74), 91(20), 56(18), 117(12), 132(10), 65(7), 69(6)      |
|       | Methylephedrine                  | 134(100), 72(39), 91(10), 42(7), 162(4)                                |
|       | Propranolol                      | 266(100), 308(51), 43(37), 115(31), 152(27), 126(20), 451(6)           |
| Other | Benzphetamine                    | -----                                                                  |
|       | Fenproporex                      | 193(100), 118(58), 56(53), 140(50), 91(42), 54(24), 69(15), 152(14)    |
|       | Amphepramone                     | -----                                                                  |
|       | Sibutramine                      | -----                                                                  |
|       | N-Hydroxy MDA                    | 135(100), 162(26), 77(12), 387(11), 69(9), 51(6), 105(5)               |
|       | 3,4-Methylenedioxyphenethylamine | 135(100), 148(76), 77(25), 261(20), 51(14), 69(9), 105(8)              |
|       | MMDA-2                           | 165(100), 135(17), 305(13), 192(10), 77(10), 69(8), 79(6)              |
|       | TMA-2                            | 181(100), 151(28), 321(13), 69(8), 208(8), 136(8)                      |
|       | TMA-6                            | 181(100), 121(16), 136(11), 69(6), 321(5), 91(4), 208(3)               |
|       | 2C-T-4                           | 183(100), 351(81), 225(76), 196(34), 153(22), 181(19), 238(19)         |
|       | Chlorpheniramine                 | -----                                                                  |
|       | 2C-T-2                           | 211(100), 337(44), 224(23), 181(19), 153(14), 69(9)                    |
|       | 2C-T-7                           | 225(100), 351(39), 238(21), 153(21), 181(15), 183(14), 69(9), 195(8)   |
|       | Fenethylline                     | 91(100), 346(92), 166(73), 319(55), 180(43), 118(41), 207(40), 437(14) |
|       | 2C-I                             | 290(100), 403(75), 277(71), 247(42), 77(33), 148(31), 69(22), 105(22)  |

### 3.1.4 保持指標

フェネチルアミン系薬物の保持指標を Table 2 に併せて示す。

## 3.2 赤外分光法

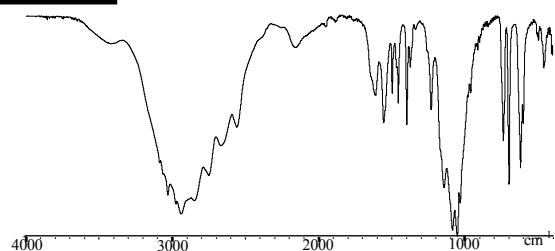
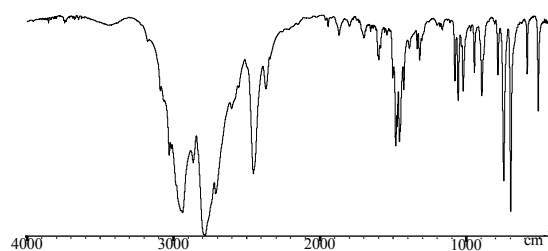
各試料の赤外吸収スペクトルにおいて、400～1800cm<sup>-1</sup>の範囲における吸収の大きい主な吸収帯を Table 6 に、Group I～Vの試

料の赤外吸収スペクトルを Fig.6 に示す。

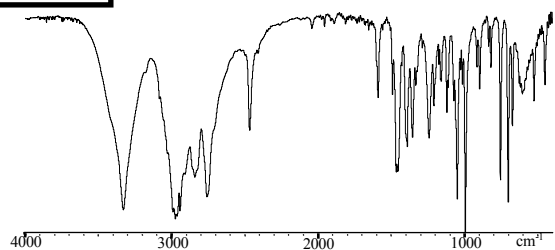
Group I、II、III及びIVのグループ内の試料については、それぞれ特徴的な赤外吸収スペクトルを示し、鑑別が可能であった。Group V内の試料については、全体的に類似した赤外吸収スペクトルを示したが、指紋領域の吸収に相違がみられたため、鑑別が可能であった。

Table 6 Infrared absorption bands of phenethylamine drugs

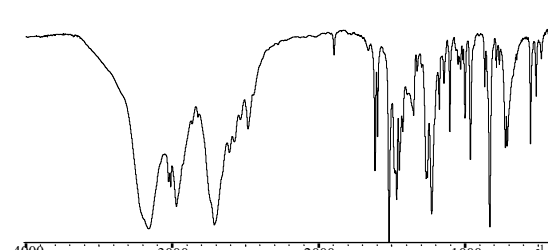
| Base Peak<br>(EI-MS) | Substances                                      | Infrared absorption bands (cm <sup>-1</sup> )                                                  |
|----------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 44                   | ALEPH HCl                                       | 1212, 1496, 1039, 1463, 824, 1060, 861, 804, 1609, 1309, 742                                   |
|                      | ALEPH-2 HCl                                     | 1210, 1494, 1034, 1390, 1468, 1192, 1061, 857, 807, 1598, 1268, 834, 741                       |
|                      | 3-Amino-1-phenylbutane HCl                      | 701, 1517, 766, 746, 1454, 1605, 1493, 1389, 513, 1196, 1148, 1010, 586, 1067                  |
|                      | Amphetamine 1/2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | 1052, 1084, 1142, 698, 619, 737, 600, 1396, 1554, 1231, 1455, 1609, 1496, 460, 1373            |
|                      | Brolamphetamine HBr                             | 1213, 1495, 1034, 1388, 736, 792, 1307, 863, 833, 1117, 1249, 897, 1583, 703, 1092, 430        |
|                      | p-Chloroamphetamine HCl                         | 799, 1492, 521, 1389, 850, 1087, 1014, 1107, 1216, 410, 668, 1408, 465, 1610                   |
|                      | Fluoxetine HCl                                  | 1331, 1109, 1243, 1163, 1070, 1615, 700, 843, 1518, 1041, 766, 649, 958, 1457                  |
|                      | DOC HCl                                         | 1213, 1499, 1037, 1393, 1055, 804, 737, 861, 834, 1310, 1592, 972, 1120, 902, 439              |
|                      | DOI HCl                                         | 1493, 1212, 1044, 1386, 1460, 1300, 858, 736, 836, 1610, 1119, 786                             |
|                      | MDA HCl                                         | 1506, 1256, 1043, 807, 1442, 943, 1203, 1099, 1617, 776, 1390, 1131, 869, 1586                 |
|                      | o-MDA HCl                                       | 1463, 1255, 1058, 1242, 727, 771, 752, 939, 1179, 1359, 984, 1098, 1389, 1611, 838             |
|                      | N-Methylphenethylamine HCl                      | 696, 743, 1481, 1457, 507, 1055, 893, 1021, 1077, 783, 584, 945                                |
|                      | Norephedrine HCl                                | 1481, 702, 746, 1043, 1214, 1031, 1452, 1602, 1395, 982, 519, 1257, 1338                       |
|                      | (+)-Norpseudoephedrine(Cathine) HCl             | 762, 701, 1474, 1042, 1198, 1604, 1141, 1276, 539, 505, 972, 440, 1392, 1335, 638, 831         |
|                      | (-)-Norpseudoephedrine HCl                      | 763, 701, 1042, 1474, 1198, 1141, 1604, 1276, 538, 971, 505, 1392, 1335, 440, 638, 831         |
| 58                   | N,N-Dimethylphenethylamine HCl                  | 704, 761, 1475, 965, 997, 517, 1078, 586, 1175, 461, 1030, 1249, 1604                          |
|                      | Ephedrine HCl                                   | 993, 700, 1049, 753, 1465, 1390, 1241, 1354, 672, 1119, 1208, 524, 1590, 604, 894, 450         |
|                      | p-Fluoromethamphetamine HCl                     | 1512, 1221, 817, 1603, 862, 1160, 1388, 553, 763, 1067, 504, 1189, 476, 1091                   |
|                      | 3-FMC HCl                                       | 1697, 1259, 1589, 759, 898, 1460, 1300, 1189, 1102, 727, 798, 1011, 675, 1362                  |
|                      | HMDMA HCl                                       | 1489, 1248, 1037, 1437, 1189, 919, 822, 1391, 859, 1355, 1077, 1121, 457, 1590, 639            |
|                      | Hordenine HCl                                   | 1518, 830, 1227, 1466, 1264, 1448, 1614, 962, 723, 551, 1597, 1102, 999, 511                   |
|                      | MDMA HCl                                        | 1491, 1247, 1039, 931, 1443, 798, 1193, 1092, 775, 1385, 866, 1346, 1595, 632, 605             |
|                      | o-MDMA HCl                                      | 1461, 1253, 1045, 776, 934, 730, 1081, 1175, 1388, 1362, 754, 1114, 1600, 467                  |
|                      | Methamphetamine HCl                             | 749, 700, 1488, 1455, 1386, 1060, 1604, 463, 1082, 1356, 1046, 1020, 1192, 1102, 915, 593, 520 |
|                      | Methcathinone HCl                               | 1692, 700, 1469, 1246, 976, 1597, 1362, 901, 1006, 1301, 1384, 1108, 436, 845                  |
|                      | 4-Methylmethcathinone HCl                       | 1688, 1607, 1470, 1248, 833, 1188, 1299, 975, 1006, 1359, 1103, 900, 757, 473                  |
|                      | Methylone HCl                                   | 1261, 1452, 1679, 1091, 1038, 1502, 1603, 931, 888, 741, 1121, 1350, 837, 768                  |
|                      | Phentermine HCl                                 | 723, 702, 1510, 1393, 1375, 1283, 444, 771, 1167, 1455, 1603, 608                              |
| 72                   | PMMA HCl                                        | 1251, 1514, 1030, 1610, 1479, 1444, 810, 1300, 1174, 1387, 852, 1094, 1117, 536                |
|                      | Buthylone HCl                                   | 1264, 1457, 1667, 1038, 935, 1508, 1604, 1121, 806, 878, 1364, 744, 828                        |
|                      | Dimethylamphetamine HCl                         | 745, 702, 1461, 1495, 1065, 1390, 518, 935, 1004, 772, 1119, 1205, 1155, 601, 1599             |
|                      | Ethocathinone HCl                               | 1695, 698, 1238, 1315, 979, 1439, 793, 1597, 1128, 658, 1026, 450, 537                         |
|                      | Ethylamphetamine HCl                            | 696, 734, 1455, 1589, 1371, 1386, 1498, 1170, 1034, 1096, 1078, 606, 800, 500                  |
|                      | Ethylone HCl                                    | 1257, 1453, 1675, 1039, 1557, 1090, 1605, 934, 1119, 994, 871, 800, 520, 754                   |
|                      | Fenfluramine HCl                                | 1121, 1337, 1167, 1075, 703, 797, 1455, 1204, 1389, 666, 1589, 896, 754, 868                   |
|                      | MBDB HCl                                        | 1507, 1040, 1260, 1451, 1092, 937, 1196, 1361, 641, 809, 881, 1601, 775                        |
|                      | o-MBDB HCl                                      | 1462, 1255, 1049, 775, 727, 1596, 929, 1361, 759, 1175, 835, 1142, 1320                        |
|                      | o-MDDM HCl                                      | 1457, 1255, 1047, 928, 1175, 770, 1088, 731, 998, 1360, 1391, 1120, 837                        |
|                      | MDE HCl                                         | 1489, 1246, 1500, 1039, 1444, 803, 931, 944, 1603, 1196, 1221, 1367, 1102, 898                 |
|                      | Mephentermine 1/2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1110, 618, 698, 713, 1474, 1394, 1377, 1497, 1584, 767, 464, 1620                              |
|                      | Methylephedrine HCl                             | 700, 1050, 1008, 1391, 1448, 749, 1120, 984, 1162, 1204, 887, 502, 596                         |
| Others               | Propranolol HCl                                 | 1107, 1268, 798, 771, 1400, 1241, 1579, 1457, 573, 1018, 961, 1510, 1157                       |
|                      | Benzphetamine HCl                               | 738, 1456, 700, 1496, 768, 754, 1365, 1099, 1117, 532, 478, 1058, 917, 1601                    |
|                      | Fenproporex HCl                                 | 746, 700, 1483, 1453, 1583, 1026, 1419, 786, 1094, 1281, 1398, 1064, 508, 474, 603             |
|                      | Amphopramone HCl                                | 1688, 707, 1233, 1446, 976, 1389, 1292, 1595, 1130, 1015, 825, 776, 801, 603                   |
|                      | Sibutramine HCl                                 | 1492, 1011, 1092, 1407, 517, 823, 1371, 1652, 834, 600, 1072, 1182, 724                        |
|                      | N-Hydroxy MDA HCl                               | 1248, 1490, 1504, 1443, 1034, 927, 1013, 1191, 805, 1102, 864, 445, 606, 1380                  |
|                      | 3,4-Methylenedioxyphenethylamine HCl            | 1504, 811, 921, 1246, 1466, 1269, 1032, 771, 1193, 871, 1142, 1124, 639, 1602                  |
|                      | MMDA-2 HCl                                      | 1200, 1507, 1487, 1036, 931, 1428, 1005, 861, 1080, 1297, 1597, 1258, 1387                     |
|                      | TMA-2 HCl                                       | 1203, 1524, 1228, 1034, 1476, 1134, 849, 1307, 863, 1599, 818, 1407, 414, 1280, 752            |
|                      | TMA-6 HCl                                       | 1158, 1205, 1594, 1489, 1227, 1416, 1115, 814, 1057, 1036, 1085, 1387, 782, 951, 635, 459      |
|                      | 2C-T-4 HCl                                      | 1210, 1493, 1039, 1384, 1465, 860, 1441, 1306, 807, 1238, 1155, 1606, 735                      |
|                      | Chlorpheniramine maleate                        | 1474, 1357, 1586, 865, 1091, 765, 1012, 574, 651, 884, 839, 515, 1701, 498                     |
|                      | 2C-T-2 HCl                                      | 1208, 1039, 1492, 1394, 1465, 850, 1437, 811, 1058, 1268, 1156, 737, 1604                      |
|                      | 2C-T-7 HCl                                      | 1208, 1039, 1499, 1393, 1464, 1437, 850, 811, 1238, 1603, 736                                  |
|                      | Fenethylamine HCl                               | 1658, 1698, 1371, 1458, 1548, 747, 1236, 760, 1028, 697, 1284, 622, 501, 797                   |
|                      | 2C-I HCl                                        | 1214, 1488, 1047, 1025, 1383, 852, 1464, 1433, 1305, 791, 728, 705, 1607                       |

**Group I**Amphetamine 1/2H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

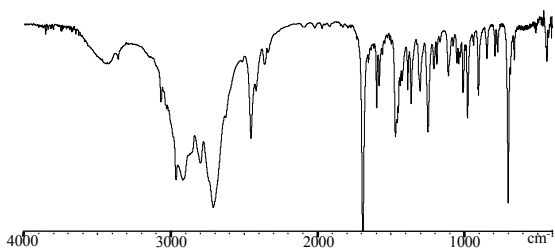
N-Methylphenethylamine HCl

**Group II**

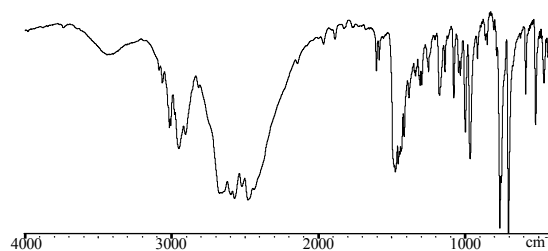
Ephedrine HCl



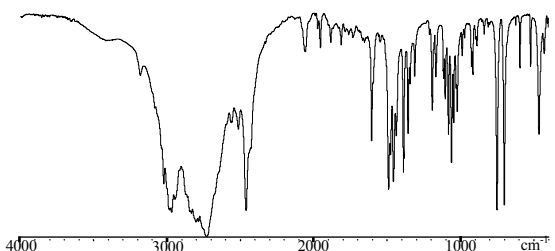
Hordenine HCl



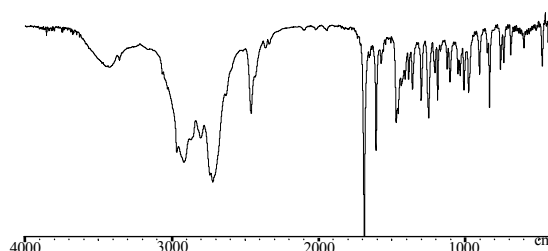
Methcathinone HCl



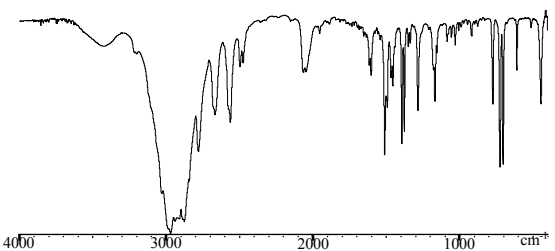
N,N-Dimethylphenethylamine HCl

**Group III**

Methamphetamine HCl



4-Methylmethcathinone HCl



Phentermine HCl

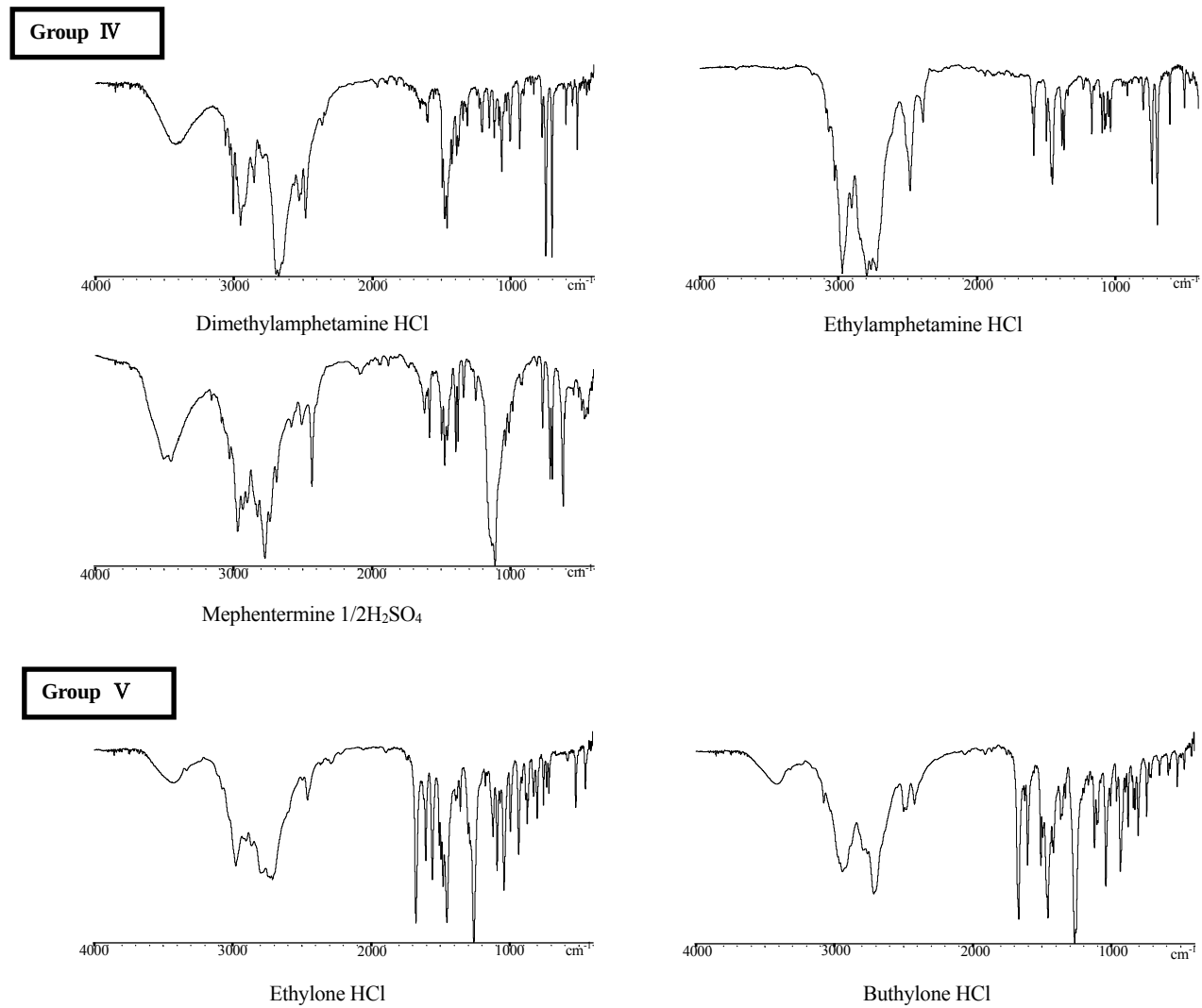
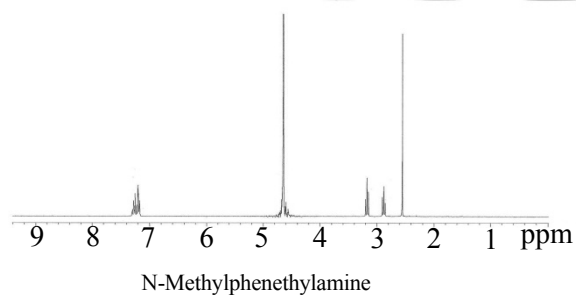
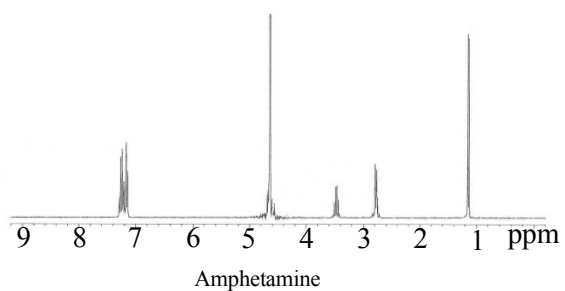
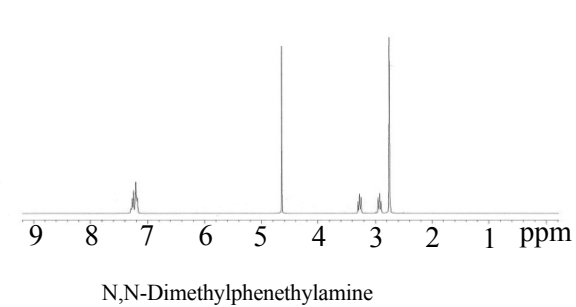
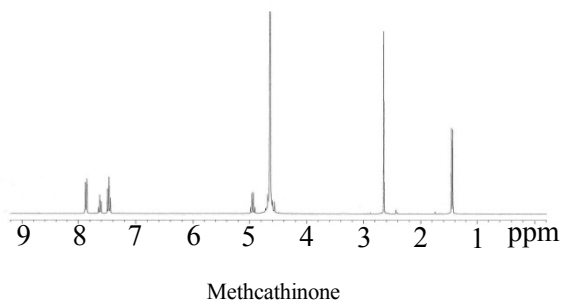
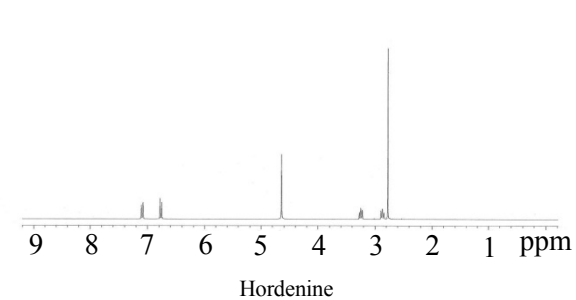
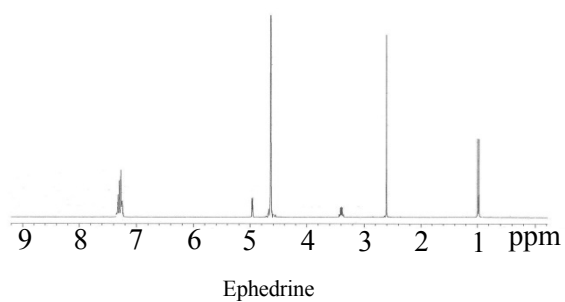
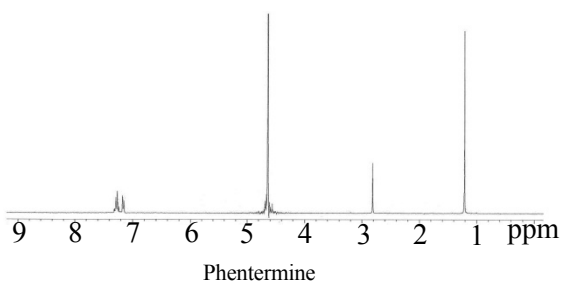
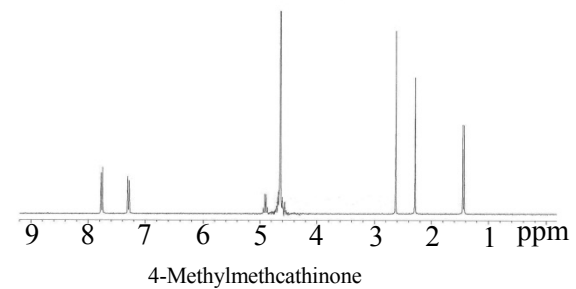
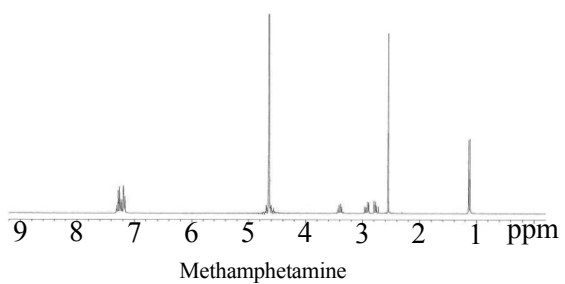


Fig.6 IR spectra of phenethylamine drugs (Group I-V)

### 3.3 核磁気共鳴分光法

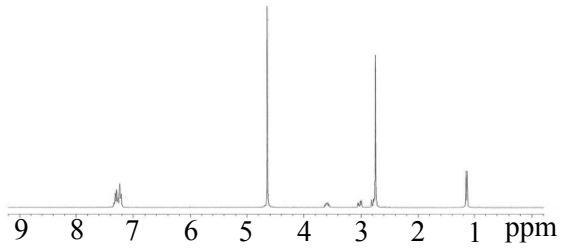
各試料の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルの化学シフト値を Table 7 に、Group I ~ V の試料の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを Fig.7 に示す。

Group I ~ V のグループ内の試料については、それぞれ異なるシグナルパターンを示し、鑑別は可能であった。

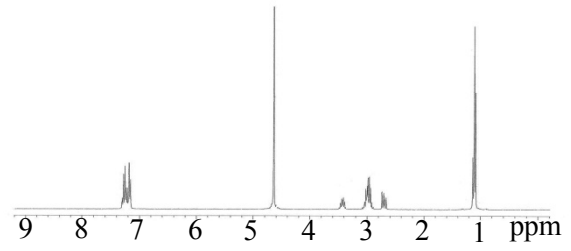
**Group I****Group II****Group III**



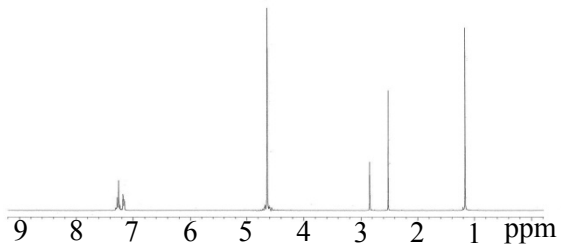
**Group IV**



Dimethylamphetamine

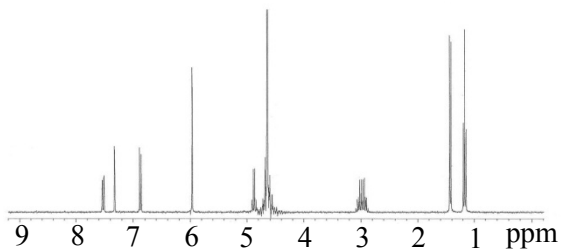


Ethylamphetamine

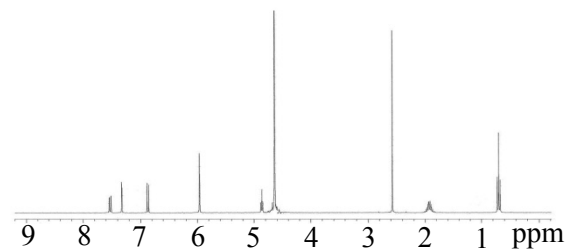


Mephentermine

**Group V**



Ethylone



Butylone

Fig.7 <sup>1</sup>H-NMR spectra of phenethylamine drugs (Group I-V)

Table 7 <sup>1</sup>H-NMR Chemical shifts of phenethylamine drugs

| Base Peak<br>(EI-MS) | Substances                      | Chemical Shifts (ppm)                                                                               |
|----------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 44                   | ALEPH                           | 1.15(2H),2.34(2H),2.79(1H),3.51(1H),3.72(4H),6.80(1H)                                               |
|                      | ALEPH-2                         | 1.11-1.18(6H),2.79-2.88(4H),3.52(1H),3.72(6H),6.81(1H),6.91(1H)                                     |
|                      | 3-Amino-1-phenylbutane          | 1.22(3H),1.67-1.92(2H),2.61(2H),3.18-3.29(1H),7.17-7.29(5H)                                         |
|                      | Amphetamine                     | 1.15(3H),2.81(2H),3.48(1H),7.15-7.30(5H)                                                            |
|                      | Brolamphetamine                 | 1.14(3H),2.77(2H),3.50(1H),3.67(3H),3.72(3H),6.80(1H),7.17(1H)                                      |
|                      | p-Chloroamphetamine             | 1.17(3H),2.83(2H),3.46-3.53(1H),7.15(2H),7.29(2H)                                                   |
|                      | Fluoxetine                      | 2.17-2.34(2H),2.59(3H),3.03-3.22(1H),5.43-5.47(1H),6.92(2H),7.19-7.30(5H),7.41(2H)                  |
|                      | DOC                             | 1.16(3H),2.76(2H),3.51(1H),3.68(3H),3.73(3H),6.85(1H),6.98(1H)                                      |
|                      | DOI                             | 1.17(3H),2.80(2H),3.50-3.55(1H),3.78(6H),6.81(1H),7.38(1H)                                          |
|                      | MDA                             | 1.15(3H),2.64-2.78(2H),3.42(1H),5.82(2H),6.69(3H)                                                   |
|                      | o-MDA                           | 1.29(3H),2.76(2H),3.48-3.52(1H),5.13(2H),6.66-6.78(3H)                                              |
|                      | N-Methylphenethylamine          | 2.55(3H),2.88(2H),3.18(2H),7.17-7.30(5H)                                                            |
|                      | Norephedrine                    | 1.04(3H),3.52(1H),4.78(1H),7.25-7.35(5H)                                                            |
|                      | (+)-Norpseudoephedrine(Cathine) | 0.99(3H),3.41-3.50(1H),4.50(1H),7.28-7.36(5H)                                                       |
| 58                   | (-)-Norpseudoephedrine          | 0.98(3H),3.42-3.48(1H),4.49(1H),7.26-7.35(5H)                                                       |
|                      | N,N-Dimethylphenethylamine      | 2.90(6H),2.93(2H),3.28(2H),7.19-7.30(5H)                                                            |
|                      | Ephedrine                       | 0.98(3H),2.61(3H),3.35-3.45(1H),4.97(1H),7.25-7.32(5H),                                             |
|                      | p-Fluoromethamphetamine         | 1.13(3H),2.56(3H),2.71-2.95(2H),3.37(1H),6.99(2H),7.16(2H)                                          |
|                      | 3-FMC                           | 1.49(3H),2.68(3H),4.96(1H),7.37-7.73(4H)                                                            |
|                      | HMDMA                           | 1.22(3H),1.70(1H),1.90(1H),2.42-2.66(5H),3.07(1H),5.83(2H),6.64-6.76(3H)                            |
|                      | Hordenine                       | 2.68-2.90(8H),3.25(2H),6.77(2H),7.10(2H)                                                            |
|                      | MDMA                            | 1.10(2H),2.52(2H),2.62-2.83(2H),3.25-3.38(1H),5.80(2H),6.60-6.73(3H)                                |
|                      | o-MDMA                          | 1.13(3H),2.56(3H),2.73-2.91(2H),3.40-3.45(1H),5.82(2H),6.63-6.79(3H)                                |
|                      | Methamphetamine                 | 1.13(3H),2.56(2H),2.72-2.97(2H),3.41(1H),7.17-7.31(6H)                                              |
|                      | Methcathinone                   | 1.45(3H),2.65(1H),4.95(1H),7.47(2H),7.63(1H),7.87(2H)                                               |
|                      | 4-Methylmethcathinone           | 1.44(3H),2.29(3H),2.63(3H),4.91(1H),7.30(2H),7.77(2H)                                               |
|                      | Methylone                       | 1.42(3H),2.60(3H),4.83(1H),5.95(2H),6.86(1H),7.29(1H),7.50(1H)                                      |
|                      | Phentermine                     | 1.20(3H),2.80(2H),7.14-7.30(5H)                                                                     |
| 72                   | PMMA                            | 1.15(3H),2.58(3H),3.72(3H),6.90(2H),7.15(2H)                                                        |
|                      | Buthylone                       | 0.70(3H),1.90-1.96(2H),2.58(3H),4.87(2H),5.97(2H),6.88(1H),7.33(1H),7.53(1H)                        |
|                      | Dimethylamphetamine             | 1.14(3H),2.75-3.06(8H),3.60(1H),7.21-7.34(5H)                                                       |
|                      | Ethocathinone                   | 1.20(3H),1.44(3H),2.83-3.17(2H),4.97(1H),7.44(2H),7.63(1H),7.89(2H)                                 |
|                      | Ethylamphetamine                | 1.09-1.14(6H),2.66-3.08(4H),3.42(1H),7.16-7.28(5H)                                                  |
|                      | Ethylone                        | 1.17(3H),1.43(3H),2.87-3.09(2H),4.88(1H),5.97(2H),6.88(2H),7.33(1H),7.53(1H)                        |
|                      | Fenfluramine                    | 1.08-1.17(6H),2.71-3.12(4H),3.47(1H),7.41-7.52(4H)                                                  |
|                      | MBDB                            | 0.85(1H),1.57(2H),2.53(3H),2.795(2H),3.26(1H),5.83(2H),6.65-6.75(3H)                                |
|                      | o-MBDB                          | 0.87(1H),1.58(2H),2.58(3H),2.88(2H),3.36(1H),5.86(2H),6.67-6.80(3H)                                 |
|                      | o-MDDM                          | 1.15(3H),2.71-3.00(8H),3.63(1H),5.86(2H),6.67-6.80(3H)                                              |
|                      | MDE                             | 1.08-1.13(6H),2.59-3.05(4H),3.37(1H),5.82(2H),6.62-6.75(3H)                                         |
|                      | Mephentermine                   | 1.171(6H),2.52(3H),2.85(2H),7.16-7.30(5H)                                                           |
|                      | Methylephedrine                 | 1.08(3H),2.82(6H),3.50(1H),5.17(1H),7.27-7.37(5H)                                                   |
|                      | Propranolol                     | 1.05(6H),2.80(2H),3.04(1H),3.78(2H),4.09(1H),6.50(1H),7.06(2H),7.15-7.28(2H),7.39-7.42(1H),7.98(1H) |
| Others               | Fenproporex                     | 1.15(3H),2.71-3.06(4H),3.32(2H),3.53(1H),7.18-7.32(5H)                                              |
|                      | Sibutramine                     | 0.90(6H),1.30-1.93(6H),2.13(3H),2.20-2.51(3H),2.74(3H),3.62(1H),7.36(4H)                            |
|                      | N-Hydroxy MDA                   | 1.15(2H),2.65-2.95(2H),3.57(1H),5.87(2H),6.65-6.76(3H)                                              |
|                      | 3,4-Methylenedioxypheethylamine | 2.76(2H),3.08(2H),5.81(2H),6.62-6.74(3H)                                                            |
|                      | MMDA-2                          | 1.16(3H),2.73(2H),3.47(1H),3.68(3H),5.82(2H),6.66(2H)                                               |
|                      | TMA-2                           | 1.15(3H),2.74(2H),3.45(1H),3.72(9H),6.68(1H),6.80(1H)                                               |
|                      | TMA-6                           | 1.16(3H),2.74(2H),3.39(1H),3.71-3.73(9H),6.23(2H)                                                   |
|                      | 2C-T-4                          | 1.12(6H),2.86(2H),3.11(2H),3.38(1H),3.71(6H),6.85(1H),6.97(1H)                                      |
|                      | Chlorpheniramine                | 2.21-2.47(2H),2.67(6H),2.85(2H),3.97(1H),6.02(2H),7.05-7.16(6H),7.60(1H),8.22(1H)                   |
|                      | 2C-T-2                          | 1.12(3H),2.85(4H),3.10(1H),3.72(6H),6.84(1H),6.91(1H)                                               |
|                      | 2C-T-7                          | 0.85(3H),1.492(2H),2.78-2.86(4H),3.10(2H),3.718(6H),6.827(1H),6.897(1H)                             |
|                      | Fenethylline                    | 1.20(3H),2.83(2H),3.19(3H),3.36-3.65(6H),4.49(2H),7.06-7.18(5H),7.86(1H)                            |
|                      | 2C-I                            | 2.84(2H),3.11(2H),3.69(3H),3.72(3H),6.82(1H),7.36(1H)                                               |

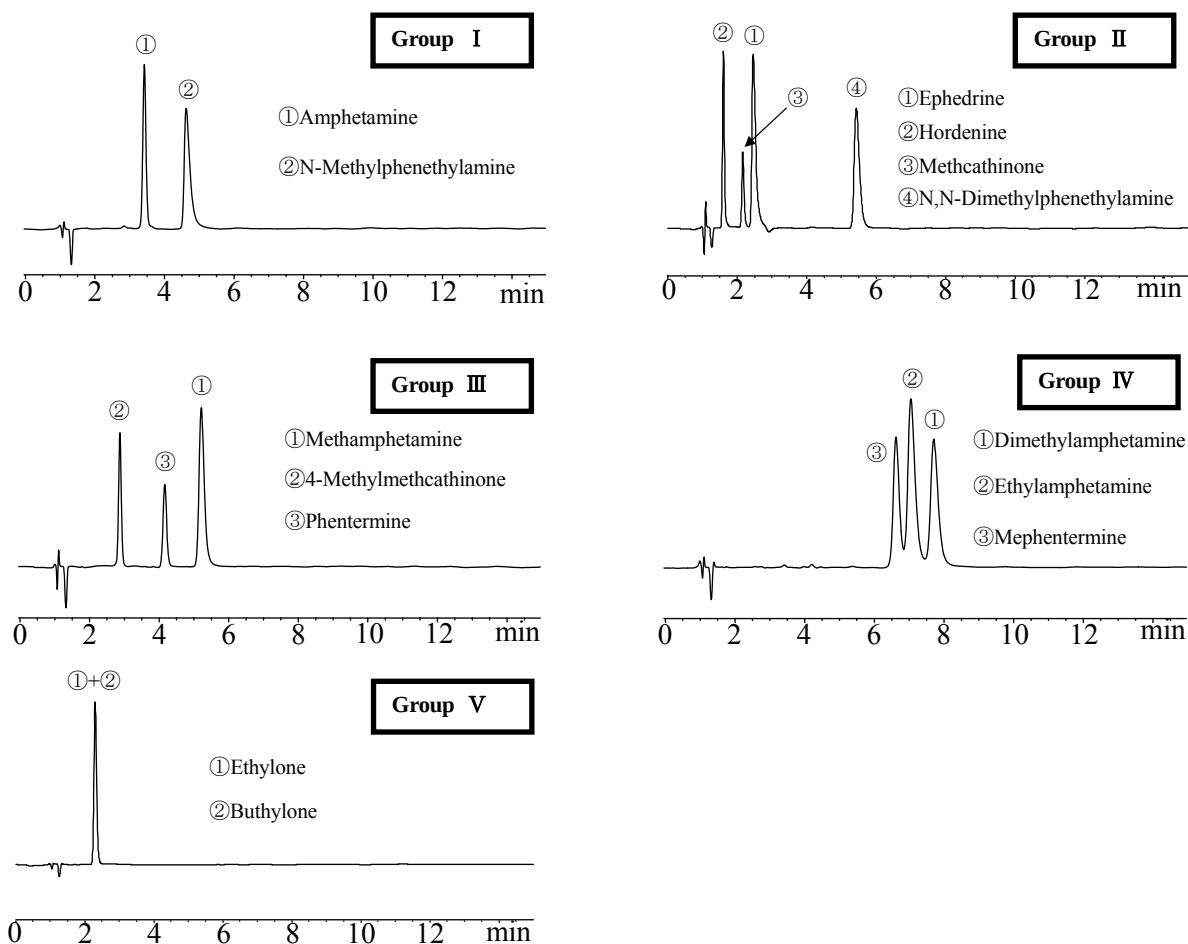


Fig.8 HPLC chromatograms of each group (Group I - V)

### 3.4 高速液体クロマトグラフィー

Group I～Vのグループ毎に混合試料を調製し、分析した結果をFig.8に示す。Group I、II、III、IV内の試料については、2.2.4の条件により分離が可能であった。Group Vの試料については、2.2.4の条件では分離が出来なかった。

### 3.5 グループ内の試料の鑑別方法

Group I～Vのグループ内における鑑別の可否を示したものをTable 8に示す。

Group I、II及びIIIのグループ内の試料については、GC-MS (CI

法及びTFA誘導体化法)、赤外分光法、核磁気共鳴分光法並びに高速液体クロマトグラフィーのいずれの方法においても相互の鑑別が可能であることがわかった。

Group IVのジメチルアンフェタミンとエチランフェタミンについては、GC-MS (CI法)では鑑別が困難であったが、GC-MS (TFA誘導体化法)、赤外分光法、核磁気共鳴分光法及び高速液体クロマトグラフィーにより、鑑別が可能であった。

Group Vのエチロンとブチロンについては、2.2.4の条件による高速液体クロマトグラフィーでは分離しなかったが、GC-MS (CI法及びTFA誘導体化法)、赤外分光法及び核磁気共鳴分光法により、鑑別が可能であった。

Table 8 Applicable analytical methods for discriminating phenethylamine drugs in each group

| Group | EI-MS | CI-MS | EI-MS<br>(TFA delivatives) | FT-IR | NMR | HPLC |
|-------|-------|-------|----------------------------|-------|-----|------|
| I     | ×     | ○     | ○                          | ○     | ○   | ○    |
| II    | ×     | ○     | ○                          | ○     | ○   | ○    |
| III   | ×     | ○     | ○                          | ○     | ○   | ○    |
| IV    | ×     | ×     | ○                          | ○     | ○   | ○    |
| V     | ×     | ○     | ○                          | ○     | ○   | ×    |

○ : easy to discriminate    × : difficult to discriminate

#### 4. 要 約

57 種類のフェネチルアミン系薬物について、GC-MS (EI 法、CI 法及び TFA 誘導体化法)、赤外分光法並びに核磁気共鳴分光法により分析を行い、データベースを作成した。

フェネチルアミン系薬物の中には、EI-MS スペクトルが類似し、鑑別が困難なものが存在する。これらを EI-MS スペクトルが類似した薬物ごとにグループ分けを行い、各種分析方法 (GC-MS (CI 法及び TFA 誘導体化法)、赤外分光法並びに核磁気共鳴分光法)

による分析データを比較検討した。

その結果、各グループ内の試料については、一部のグループと分析方法との組合せを除き、GC-MS (CI 法及び TFA 誘導体化法)、赤外分光法、核磁気共鳴分光法並びに高速液体クロマトグラフィーのいずれの方法によっても、それぞれの鑑別は可能であった。したがって、今回用いた 57 種類全てのフェネチルアミン系薬物は、その薬物の種類に応じて、これらの分析方法を組み合わせることで、鑑別することが可能であった。

#### 文 献

- 1) 丸山幸美, 松本啓嗣, 野口大, 山崎光廣, 印出進: 関税中央分析所報, **38**, 37 (1998).
- 2) 佐貫薫, 杉山真士, 森藤一志, 松本啓嗣, 秋枝毅: 関税中央分析所報, **46**, 43 (2006).
- 3) 河口久美子, 吉川久美子, 大類仁, 倉嶋直樹, 山崎光廣: 関税中央分析所報, **48**, 43 (2008).
- 4) 柴田正志, 松本啓嗣, 野口大, 山崎光廣, 印出進: 関税中央分析所報, **37**, 29 (1998).