

平成23年度薬物分析調査について

吉田 正雄^a, 鈴木 仁^a, 中嶋 順一^a, 長嶋 真知子^a, 高橋 美佐子^a, 植村 望美^a,
金井 千恵子^a, 清水 雅子^a, 守安 貴子^a, 濱野 朋子^a, 中江 大^a

平成23年度に行った薬物分析調査の結果を報告する。分析にはフォトダイオードアレイ検出器付液体クロマトグラフィー (LC/PDA) 及び電子イオン化質量分析計付ガスクロマトグラフィー (GC/EI-MS) を用い、必要に応じて核磁気共鳴スペクトル測定法 (NMR) による構造解析を行った。調査した112製品のうち、110製品から薬物が検出された。検出された薬物は、新規検出薬物23種、麻薬2種、薬事法指定薬物8種、既知薬物6種であった。構造決定の結果、新規薬物は3,4-dimethylmethcathinone, 4'-methoxy-*N,N*-dimethylcathinone, 4'-methyl- α -(*N,N*-dimethylamino)butyrophenone, 2-diphenylmethylpyrrolidine, methoxetamine, pentedrone, pentylone, α -ethylaminobutyrophenone, α -pyrrolidinobutyrophenone, α -pyrrolidinopentiophenone, AM1220, AM1220-azepanindol, AM1248, AM2202, AM2233, AM2233-azepanindol, APICA, APINACA, CB-13, JWH-022, JWH-203, MAM2201, URB597であった。新たに検出された薬物による健康被害の拡大を未然に防ぐためには迅速で正確な構造決定が重要あり、今回得られた結果は今後の規制強化に対して有益な情報になると考えられる。

キーワード : 違法ドラッグ, 3,4-dimethylmethcathinone, methoxetamine, AM1220, AM2233, APICA, APINACA, CB-13, JWH-022

はじめに

東京都では、薬物乱用防止を目的として、平成8年度から違法ドラッグの流通実態調査を行っている。昨今、違法ドラッグによる健康被害の報道が多くなされ、大きな社会問題となっていることから、さらに規制を強化する必要がある。行政としては、薬事法による指定薬物、都条例による知事指定薬物に対する試験検査ばかりでなく、健康被害の拡大を未然に防ぐために、新たに規制の対象とすべき薬物の構造決定が重要な責務となっている。本報は平成23年度に行った112製品に関する調査において、東京都で新たに検出した薬物 (新規検出薬物) 23種について構造決定を行ったので報告する。

実験方法

1. 試料

平成23年4月～平成24年3月に東京都薬事監視員が都内の違法ドラッグ販売店、露店、あるいはインターネットで試買した112製品を試料とした。41製品は液体、16製品は粉末、55製品は植物片であった。

2. 標準品

2-Diphenylmethylpyrrolidine (東京化成工業製), methoxetamine (LGC GmbH製), pentylone, AM1248, CB-13, JWH-203, URB597, JWH-019 (Cayman Chemical製) は市販の標準品を用いた。4-Fluoroamphetamine (4FMP), ethcathinone, 4-methylethcathinone (4MEC), *p*-methoxymethamphetamine (PMMA), α -pyrrolidinobutyrophenone (α -

PBP), α -pyrrolidinopentiophenone (α -PVP), pentedrone, 4'-methoxy-*N,N*-dimethylcathinone, α -ethylaminobutyrophenone, desethyl pyrovaleroneは化学合成したもの、3,4-dimethylmethcathinone, naphyrone, AM2201, AM694, JWH-018, JWH-210, mitragynineは製品から単離精製したものをを用いた。

2. 試薬

核磁気共鳴スペクトル測定法 (NMR) の溶媒としてメタノール- d_4 またはクロロホルム- d_1 (Cambridge Isotope Laboratories, Inc製) を用い、その他の試薬はHPLC用または特級を用いた。

3. 試料溶液の調製

液体試料は、その100 μ Lに50%メタノールまたはアセトニトリル900 μ Lを加えて、それぞれフォトダイオードアレイ検出器付液体クロマトグラフィー (LC/PDA) または電子イオン化質量分析計付ガスクロマトグラフィー (GC/EI-MS) の試料溶液とした。粉末試料は、0.1-0.3 mgを量り、50%メタノールまたはアセトニトリルを加えて溶解し、それぞれLC/PDAまたはGC/EI-MSの試料溶液とした。植物試料は、全量を取り出し、四分法によってわけた1/4量 (約0.75 g) を乳鉢に採り、メタノールを加え、乳棒で磨り潰して懸濁させ、全量を同液で50 mLにし、0.45 μ mのメンブランフィルターでろ過したろ液をLC/PDA及びGC/EI-MS用試料溶液とした。各試料溶液は、使用する分析機器の分析感度に合わせて適宜希釈して使用した。

^a 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部医薬品研究科

表1. 平成23年度に購入した112製品から検出された新規薬物

略称	IUPAC名	製品数
3,4-Dimethylmethcathinone	1-(3,4-dimethylphenyl)-2-(methylamino)propan-1-one	7
4'-Methoxy- <i>N,N</i> -dimethylcathinone	2-(dimethylamino)-1-(4-methoxyphenyl)propan-1-one	4
4'-Methyl- α -(<i>N,N</i> -dimethylamino)-butyrophenone	2-(dimethylamino)-1- <i>p</i> -tolylbutan-1-one	1
2-Diphenylmethylpyrrolidine	2-benzhydrylpyrrolidine	5
Methoxetamine	2-(ethylamino)-2-(3-methoxyphenyl)cyclohexanone	3
Pentedrone	2-(methylamino)-1-phenylpentan-1-one	6
Pentylone	1-(benzo[<i>d</i>][1,3]dioxol-5-yl)-2-(methylamino)pentan-1-one	3
α -Ethylaminobutyrophenone	2-(ethylamino)-1-phenylbutan-1-one	11
α -PBP	1-phenyl-2-(pyrrolidin-1-yl)butan-1-one	1
α -PVP	1-phenyl-2-(pyrrolidin-1-yl)pentan-1-one	13
AM1220	(1-((1-methylpiperidin-2-yl)methyl)-1 <i>H</i> -indol-3-yl)(naphthalen-1-yl)methanone	17
AM1220-azepanindol	(1-(1-methylazepan-3-yl)-1 <i>H</i> -indol-3-yl)(naphthalen-1-yl)methanone	16
AM1248	(3 <i>r</i> ,5 <i>r</i> ,7 <i>r</i>)-adamantan-1-yl(1-((1-methylpiperidin-2-yl)methyl)-1 <i>H</i> -indol-3-yl)-methanone	2
AM2202	(1-(5-hydroxypentyl)-1 <i>H</i> -indol-3-yl)(naphthalen-1-yl)methanone	2
AM2233	(2-iodophenyl)(1-((1-methylpiperidin-2-yl)methyl)-1 <i>H</i> -indol-3-yl)methanone	16
AM2233-azepanindol	(2-iodophenyl)(1-(1-methylazepan-3-yl)-1 <i>H</i> -indol-3-yl)methanone	15
APICA	<i>N</i> -((3 <i>s</i> ,5 <i>s</i> ,7 <i>s</i>)-adamantan-1-yl)-1-pentyl-1 <i>H</i> -indole-3-carboxamide	12
APINACA	<i>N</i> -((3 <i>s</i> ,5 <i>s</i> ,7 <i>s</i>)-adamantan-1-yl)-1-pentyl-1 <i>H</i> -indazole-3-carboxamide	9
CB-13	Naphthalen-1-yl(1-(pentyl-1-yl)-1 <i>H</i> -indol-3-yl)methanone	1
JWH-022	Naphthalen-1-yl(1-(pent-4-en-1-yl)-1 <i>H</i> -indol-3-yl)methanone	2
JWH-203*	2-(2-chlorophenyl)-1-(1-pentyl-1 <i>H</i> -indol-3-yl)ethanone	12(2)
MAM2201	(1-(5-fluoropentyl)-1 <i>H</i> -indol-3-yl)(4-methylnaphthalen-1-yl)methanone	1
URB597	3'-carbamoylebiphenyl-3-yl cyclohexylcarbamate	1

*平成23年10月20日に薬事法指定薬物に指定. 指定前の検出数を示した. 括弧内は指定後の検出製品数.

表2. 平成23年度に購入した112製品から検出された麻薬及び薬事法指定薬物

略称	IUPAC名	製品数
AMT (麻薬)	1-(1 <i>H</i> -indol-3-yl)propan-2-amine	5
Methylone (麻薬)	1-(benzo[<i>d</i>][1,3]dioxol-5-yl)-2-(methylamino)propan-1-one	1
4FMP (薬事法指定薬物)	1-(4-fluorophenyl)propan-2-amine	4
4MEC* (薬事法指定薬物)	2-(ethylamino)-1- <i>p</i> -tolylpropan-1-one	1(7)
Ethcathinone (薬事法指定薬物)	2-(ethylamino)-1-phenylpropan-1-one	3
PMMA (薬事法指定薬物)	1-(4-methoxyphenyl)- <i>N</i> -methylpropan-2-amine	3
AM2201* (薬事法指定薬物)	(1-(5-hydroxypentyl)-1 <i>H</i> -indol-3-yl)(naphthalen-1-yl)methanone	6(8)
AM694 (薬事法指定薬物)	(1-(5-fluoropentyl)-1 <i>H</i> -indol-3-yl)(2-iodophenyl)methanone	3
JWH-018 (薬事法指定薬物)	Naphthalen-1-yl(1-pentyl-1 <i>H</i> -indol-3-yl)methanone	2

*平成23年10月20日に薬事法指定薬物に指定. 指定後の検出数を示した. 括弧内は指定前の検出製品数.

4. 分析方法

分析は既法に従い¹⁻³⁾, LC/PDA (Alliance PDA System またはACQUITY UPLC system, Waters社製)及びGC/ESI-MS (6890N/5973N, Agilent社製)を用い, 必要に応じて製品から薬物成分の単離精製を実施し, NMRで1次元スペ

クトル及び2次元スペクトル [heteronuclear multiple quantum correlation (HMQC), ¹H-¹H correlation spectroscopy (¹H-¹H COSY), heteronuclear multiple bond correlation (HMBC)]を測定し, 構造解析を行った.

表3. 平成23年度に購入した112製品から検出された既知薬物

略称	IUPAC名	製品数
JWH-019*	(1-hexyl-1 <i>H</i> -indol-3-yl)(naphthalen-1-yl)methanone	5
JWH-210*	(4-ethylnaphthalen-1-yl)(1-pentyl-1 <i>H</i> -indol-3-yl)methanone	13
RCS-4*	(4-methoxyphenyl)(1-pentyl-1 <i>H</i> -indol-3-yl)methanone	1
Mitragynine	(<i>E</i>)-methyl 2-((2 <i>S</i> ,3 <i>S</i> ,12 <i>bS</i>)-3-ethyl-8-methoxy-1,2,3,4,6,7,12,12 <i>b</i> -octahydroindolo-[2,3- <i>a</i>]quinolizin-2-yl)-3-methoxyacrylate	1
Desethyl pyrovalerone	2-(pyrrolidin-1-yl)-2-p-tolylpropan-1-one	1
Naphyrone*	1-(naphthalen-2-yl)-2-(pyrrolidin-1-yl)pentan-1-one	1

*平成23年10月20日に薬事法指定薬物に指定。指定後には検出されなかった。

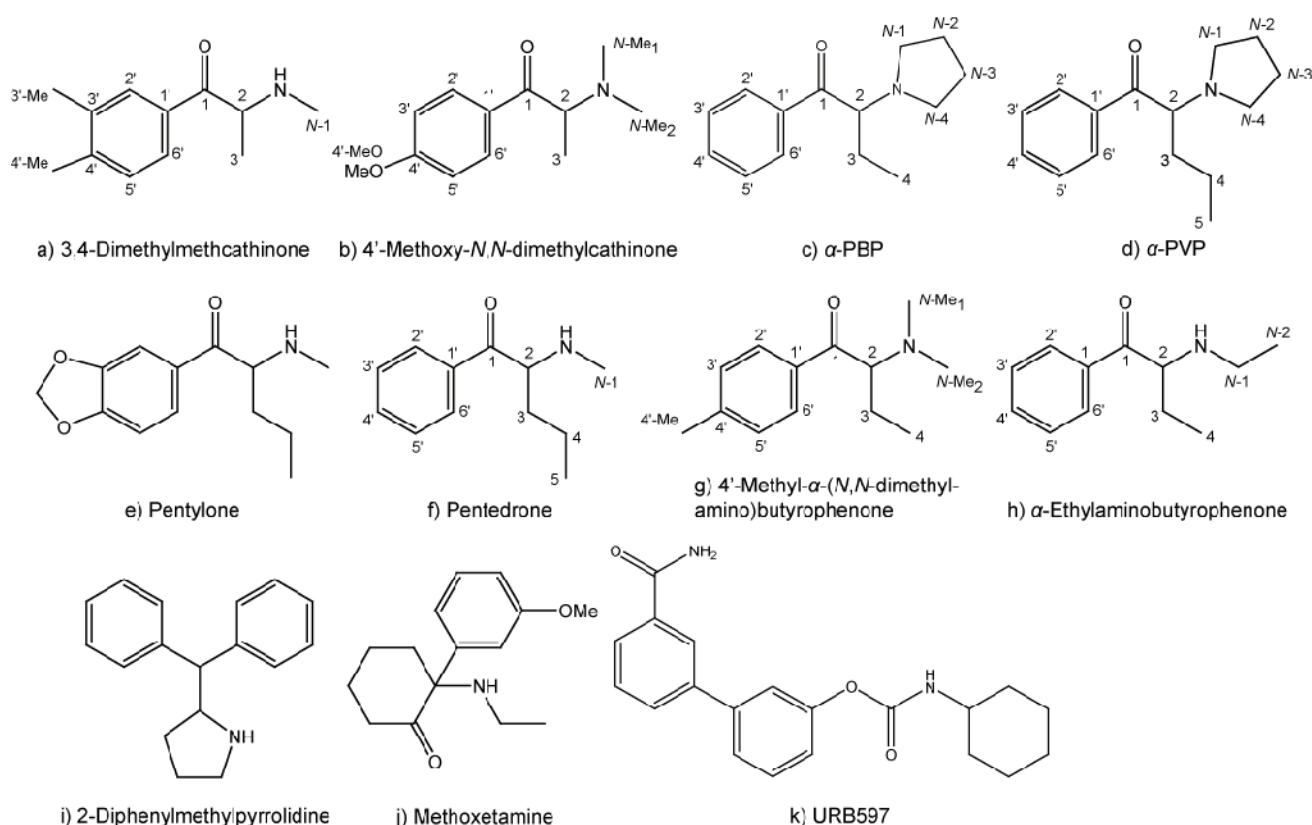


図1. 平成23年度の新規検出薬物の化学構造 (カンナビノイド系以外の化合物, 図中のラベルはNMRのデータに対応)

結果及び考察

1. 平成23年度薬物分析調査結果

平成23年度に112製品のうち, 110製品から薬物が検出され, 91製品から新規検出薬物, 6製品から麻薬, 22製品から薬事法指定薬物を確認した, 全体として38種の薬物が検出され, その内訳は新規検出薬物23種, 麻薬2種, 薬事法指定薬物8種, 既知薬物が6種であった. 今回検出された新規検出薬物, 麻薬及び薬事法指定薬物, 既知薬物の略称ならびにIUPAC名をそれぞれ表1, 表2, 表3に示す. これら以外にジメトカイン, プロカイン, ベンゾカイン, リドカインが検出された. なお, 麻薬の検出事例についての詳細は別途報告する⁴⁾.

2. 新規検出薬物

新規検出薬物の化学構造式を図1及び図2, LC/PDAによって測定したUVスペクトルを図3, GC/EI-MSによって測定したマススペクトルを図4, NMRの結果を表4-19に示す.

1) 3,4-Dimethylmethcathinone (図1a)

7製品から検出され, そのうち6製品は3,4-dimethylmethcathinoneのみが検出された. LC/PDAの吸収スペクトルにおいて205 nm及び265 nm付近に吸収の極大が認められた (図3a). GC/EI-MSの結果から m/z 58にベースピーク, m/z 133に3,4-dimethylbenzoyl cationに由来するピークが認められた (図4a). ¹³C-NMRにおいて, メチル炭素4本, メチン炭素4本, 4級炭素4本が観測された (表4). δ 127.8~146.3 ppmに炭素6個分の芳香族炭素が観測され

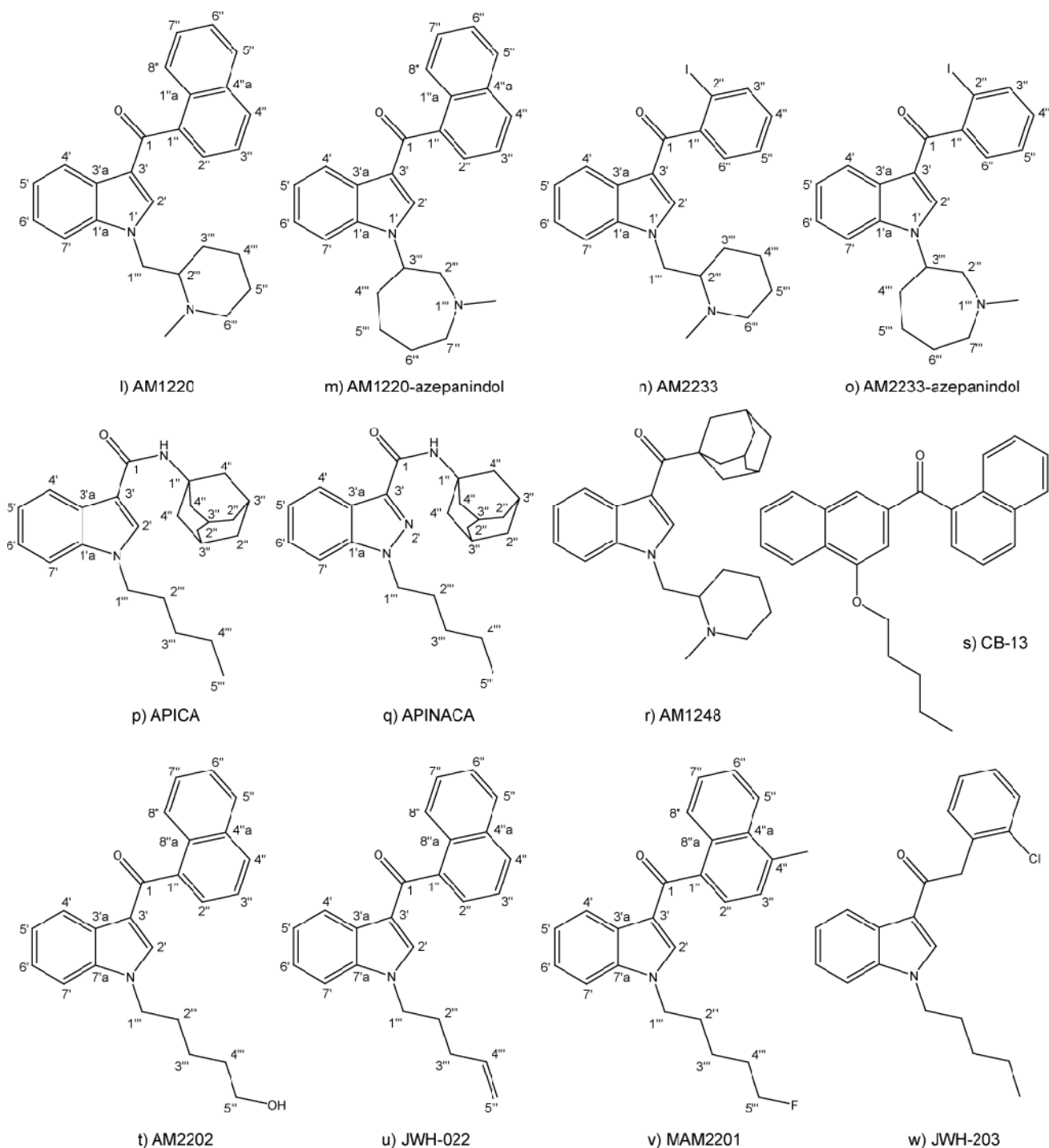


図2. 平成23年度の新規検出薬物の化学構造 (カンナビノイド系化合物, 図中のラベルはNMRのデータに対応)

た. $^1\text{H-NMR}$ において δ 7.32~7.79 ppmに水素3個分の1,3,4-置換ベンゼンに特有のシグナルが観測された. さらにHMQC, $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY, HMBCを測定し, 解析した結果, 3,4-dimethylmethcathinoneと決定した.

表4. 3,4-DimethylmethcathinoneのNMRデータ

No.	^{13}C	^1H
1	196.7	—
2	60.5	5.04 (1H, br.q, $J = 7.4$ Hz)
3	16.4	1.53 (3H, d, $J = 7.4$ Hz)
1'	139.1	—
2'	130.8	7.79 (1H, s)
3'	132.1	—
4'	146.3	—

5'	131.5	7.32 (1H, d, $J = 8.0$ Hz)
6'	127.8	7.74 (1H, d, $J = 7.4$ Hz)
3'-Me	19.7	2.72 (3H, s)
4'-Me	20.2	2.72 (3H, s)
N-1	31.7	2.33 (3H, s)

溶媒: CD₃OD

2) 4'-Methoxy-*N,N*-dimethylcathinone (図1b)

4製品から検出され、4'-methoxy-*N,N*-dimethylcathinoneのみの製品はなく、すべて薬事法指定薬物である4FMPと共に検出された。LC/PDAの吸収スペクトルは224 nm及び290 nm付近に吸収の極大があった(図3b)。GC/EI-MSの結果から m/z 72にベースピーク、 m/z 135に4-methoxybenzoyl cationに由来するピークが認められた(図4b)。¹³C-NMRにおいて、メチル炭素4本、メチン炭素3本(2本が炭素2個分)、4級炭素3本が観測された(表5)。 δ 115.7~166.9 ppmに炭素6個分の芳香族炭素が観測された。¹H-NMRにおいて δ 7.08 ppm及び δ 8.02 ppmに水素4個分の1,4-置換ベンゼンに特有のシグナルが観測された。さらにHMQC, ¹H-¹H COSY, HMBCを測定し、解析した結果、4'-methoxy-*N,N*-dimethylcathinoneと決定した。

表5. 4'-Methoxy-*N,N*-dimethylcathinoneのNMRデータ

No.	¹³ C	¹ H
1	195.2	—
2	66.9	5.18 (1H, br.t, $J = 6.9$ Hz)
3	15.5	1.57 (3H, d, $J = 7.4$ Hz)
1'	127.1	—
2', 6'	132.7	8.02 (2H, d, $J = 8.6$ Hz)
3', 5'	115.7	7.08 (2H, br.t, $J = 8.6$ Hz)
4'	166.9	—
4'-MeO	56.4	3.88 (3H, s)
N-Me ₁	43.9	2.88 (3H, s)
N-Me ₂	40.9.6	2.97 (3H, s)

溶媒: CD₃OD

3) 4'-Methyl- α -(*N,N*-dimethylamino)butyrophenone (図1g)

1製品から検出され、単一成分として検出された。LC/PDAの吸収スペクトルは264 nm付近に吸収の極大があった(図3c)。GC/EI-MSの結果から m/z 86にベースピーク、 m/z 119に4-methylbenzoyl cationに由来するピークが認められた(図4c)。¹³C-NMRにおいて、メチル炭素4本、メチレン炭素1本、メチン炭素3本(2本が炭素2個分)、4級炭素3本が観測された(表6)。 δ 130.2~148.2 ppmに炭素6個分の芳香族炭素が観測された。¹H-NMRにおいて δ 7.40 ppm及び δ 7.95 ppmに水素4個分の1,4-置換ベンゼンに特有のシグナルが観測された。さらにHMQC, ¹H-¹H COSY, HMBCを測定し、解析した結果、4'-methyl- α -(*N,N*-

dimethylamino)butyrophenoneと決定した。

表6. 4'-Methyl- α -(*N,N*-dimethylamino)butyrophenoneのNMRデータ

No.	¹³ C	¹ H
1	196.1	—
2	71.3	5.24 (1H, m)
3	23.2	2.16 (1H, m) 2.04 (1H, m)
4	8.1	0.81 (3H, t, $J = 7.4$ Hz)
1'	133.1	—
2', 6'	130.2	7.95 (2H, d, $J = 8.0$ Hz)
3', 5'	131.1	7.40 (2H, d, $J = 8.0$ Hz)
4'	148.2	—
4'-Me	21.8	2.42 (3H, s)
N-Me ₁	44.5	2.86 (3H, s)
N-Me ₂	41.2	2.97 (3H, s)

溶媒: CD₃OD

4) 2-Diphenylmethylpyrrolidine (図1i)

5製品から検出され、すべて α -PVPと共に検出された。すべての製品が薬事法指定薬物を含み、PMMAを含有するものが3製品、ethcathinoneを含有するものが2製品あった。LC/PDAの吸収スペクトルは259 nm付近に吸収の極大があった(図3d)。GC/EI-MSの結果から m/z 70にベースピークが認められた(図4d)。さらに標準品を用いた分析によって2-diphenylmethylpyrrolidineと決定した。

5) Methoxetamine (図1j)

3製品から検出された。LC/PDAの吸収スペクトルは278 nm付近に吸収の極大があった(図3e)。GC/EI-MSの結果から m/z 190にベースピークが認められた(図4e)。さらに標準品を用いた分析によってmethoxetamineと決定した。

6) Pentdrone (図1f)

6製品から検出された。pentdroneのみの製品はなく、 α -PVPと検出されたのが4製品、4MEC(指定前に購入した製品)または薬事法指定薬物であるPMMAと検出されたものが各3製品、2-diphenylmethylpyrrolidineと検出されたものが2製品あった。LC/PDAの吸収スペクトルは250 nm付近に吸収の極大があった(図3f)。GC/EI-MSの結果から m/z 86にベースピーク、 m/z 105にbenzoyl cationに由来するピークが認められた(図4f)。¹³C-NMRにおいて、メチル炭素2本、メチレン炭素2本、メチン炭素4本(2本が炭素2個分)、4級炭素2本が観測された(表7)。 δ 129.9~136.2 ppmに炭素6個分の芳香族炭素が観測された。¹H-NMRにおいて δ 7.60~8.05 ppmに水素5個分の1-置換ベンゼンに特有のシグナルが観測された。さらにHMQC, ¹H-¹H COSY, HMBCを測定し、解析した結果、pentdroneと決定した。

表7. PentedroneのNMRデータ

No.	¹³ C	¹ H
1	196.7	—
2	64.6	5.17 (1H, t, <i>J</i> = 5.2 Hz)
3	33.5	1.96 (2H, m)
4	18.5	1.23 (1H, m) 1.37 (1H, m)
5	14.0	0.89 (3H, t, <i>J</i> = 6.9 Hz)
1'	135.2	—
2',6'	129.9	8.05 (2H, br.d, <i>J</i> = 7.4 Hz)
3',5'	130.4	7.60 (2H, br.t, <i>J</i> = 8.0 Hz)
4'	136.2	7.74 (1H, br.t, <i>J</i> = 7.4 Hz)
N-1	32.6	2.74 (3H, s)

溶媒: CD₃OD**7) Pentylone (図1c)**

3製品から検出され、そのうち2製品はpentyloneのみが検出された。LC/PDAの吸収スペクトルは235 nm, 282 nm及び320 nm付近に吸収の極大があった(図3g)。GC/EI-MSの結果から*m/z* 86にベースピークが認められた(図4g)。さらに標準品を用いた分析によってpentyloneと決定した。

8) α-Ethylaminobutyrophenone (図1h)

11製品から検出され、そのうち6製品はα-ethylaminobutyrophenoneのみが検出された。LC/PDAの吸収スペクトルは251 nm付近に吸収の極大があった(図3h)。GC/EI-MSの結果から*m/z* 86にベースピーク、*m/z* 105にbenzoyl cationに由来するピークが認められた(図4h)。¹³C-NMRにおいて、メチル炭素2本、メチレン炭素2本、メチン炭素4本(2本が炭素2個分)、4級炭素2本が観測された(表8)。δ 129.9~136.2 ppmに炭素6個分の芳香族炭素が観測された。¹H-NMRにおいてδ 7.57~8.05 ppmに水素5個分の1-置換ベンゼンに特有のシグナルが観測された。さらにHMQC, ¹H-¹H COSY, HMBCを測定し、解析した結果、α-ethylaminobutyrophenoneと決定した。

表8. α-EthylaminobutyrophenoneのNMRデータ

No.	¹³ C	¹ H
1	196.6	—
2	63.9	5.18 (1H, br.t, <i>J</i> = 5.2 Hz)
3	24.7	2.06 (2H, m)
4	8.5	0.86 (3H, t, <i>J</i> = 7.4 Hz)
1'	135.2	—
2'	129.9	8.05 (2H, d, <i>J</i> = 8.0 Hz)
3'	130.4	7.57 (2H, br.t, <i>J</i> = 8.0 Hz)
4'	136.2	7.71 (1H, br.t, <i>J</i> = 7.4 Hz)
5'	130.4	7.57 (2H, br.t, <i>J</i> = 8.0 Hz)
6'	129.9	8.05 (2H, d, <i>J</i> = 8.0 Hz)
N-1	43.3	3.11 (1H, m) 3.04 (1H, m)

N-2 11.6 1.34 (3H, t, *J* = 6.9 Hz)溶媒: CD₃OD**9) α-PBP (図1c)**

1製品から検出された。LC/PDAの吸収スペクトルは252 nm付近に吸収の極大があった(図3i)。GC/EI-MSの結果から*m/z* 112にベースピーク、*m/z* 105にbenzoyl cationに由来するピークが認められた(図4i)。¹³C-NMRにおいて、メチル炭素1本、メチレン炭素5本、メチン炭素4本(2本が炭素2個分)、4級炭素2本が観測された(表9)。δ 130.0~136.4 ppmに炭素6個分の芳香族炭素が観測された。¹H-NMRにおいてδ 7.58~8.06 ppmに水素5個分の1-置換ベンゼンに特有のシグナルが観測された。さらにHMQC, ¹H-¹H COSY, HMBCを測定し、解析した結果、α-PBPと決定した。

表9. α-PBPのNMRデータ

No.	¹³ C	¹ H
1	197.0	—
2	71.3	5.34 (1H, m)
3	24.5	2.09 (2H, m)
4	8.3	0.83 (3H, t, <i>J</i> = 7.4 Hz)
1'	135.4	—
2',6'	130.0	8.06 (2H, d, <i>J</i> = 7.4 Hz)
3',5'	130.5	7.58 (2H, d, <i>J</i> = 7.4 Hz)
4'	136.4	7.73 (1H, t, <i>J</i> = 7.4 Hz)
N-1	56.4	3.67 (1H, m) 3.03 (1H, m)
N-2	24.2	} 2.09 (4H, m)
N-3	24.1	
N-4	53.0	3.37 (1H, m) 3.31 (1H, m)

溶媒: CD₃OD**10) α-PVP (図1d)**

13製品から検出され、α-PVPのみの製品は2製品であり、他の製品は多成分から構成されていた。LC/PDAの吸収スペクトルは252 nm付近に吸収の極大があった(図3j)。GC/EI-MSの結果から*m/z* 126にベースピーク、*m/z* 105にbenzoyl cationに由来するピークが認められた(図4j)。¹³C-NMRにおいて、メチル炭素1本、メチレン炭素6本、メチン炭素4本(2本が炭素2個分)、4級炭素2本が観測された(表10)。δ 130.0~136.3 ppmに炭素6個分の芳香族炭素が観測された。¹H-NMRにおいてδ 7.58~8.07 ppmに水素5個分の1-置換ベンゼンに特有のシグナルが観測された。さらにHMQC, ¹H-¹H COSY, HMBCを測定し、解析した結果、α-PVPと決定した。

表10. α -PVPのNMRデータ

No.	^{13}C	^1H
1	197.4	—
2	70.3	5.38 (1H, br.t, $J=5.2$ Hz)
3	33.5	2.01 (2H, m)
4	18.5	1.15 (1H, m) 1.26 (1H, m)
5	14.1	0.83 (3H, t, $J=7.5$ Hz)
1'	135.7	—
2',6'	130.0	8.07 (2H, br.d, $J=7.5$ Hz)
3',5'	130.5	7.58 (2H, br.t, $J=8.0$ Hz)
4'	136.3	7.72 (1H, br.t, $J=7.5$ Hz)
N-1	56.0	3.05 (1H, m) 3.64 (1H, m)
N-2	24.2	} 1.95-2.30 (4H, m)
N-3	24.1	
N-4	53.0	3.35 (1H, m) 3.69 (1H, m)

溶媒: CD_3OD **11) AM1220** (図21)

17製品から検出された. LC/PDAの吸収スペクトルは218 nm及び310 nm付近に吸収の極大があった (図3k). GC/EI-MSの結果から m/z 382に分子量関連イオンのピーク, m/z 98にベースピークが認められた (図4k). さらに実験方法の4.分析方法に従い, NMRを測定し (表11), 文献値⁵⁾と比較してAM1220と決定した.

表11. AM1220のNMRデータ

No.	^{13}C	^1H
1	192.1	—
2'	138.8	7.38 (1H, s)
3'	117.9	—
3'a	127.0	—
4'	123.1	8.49 (1H, dt, $J=9.7, 3.4$ Hz)
5'	123.1	7.38-7.34 (1H, m, overlapped with 2' and 7')
6'	123.9	7.38-7.34 (1H, m, overlapped with 2' and 5')
7'	110.3	7.41 (1H, m)
1'a	137.6	—
1''	139.1	—
2''	126.1	7.67 (1H, dd, $J=6.9, 1.1$ Hz)
3''	124.7	7.51 (1H, ddd, $J=8.0, 6.9, 1.2$ Hz)
4''	130.3	7.98 (1H, br.d, $J=8.6$ Hz)
4''a	133.9	—
5''	128.3	7.91 (1H, br.d, $J=8.0$ Hz)
6''	126.4	7.53 (1H, dd, $J=8.0, 6.9$ Hz)
7''	126.9	7.45 (1H, dd, $J=8.6, 6.9, 1.7$ Hz)
8''	126.2	8.21 (1H, br.d, $J=8.6$ Hz)
1''a	131.0	—

1'''	48.9	a	4.52 (1H, dd, $J=14.3, 4.3$ Hz)
		b	3.86 (1H, dd, $J=14.3, 9.2$ Hz)
2'''	62.8		2.38 (1H, m)
3'''	29.5	a	1.26 (1H, m)
		b	1.10-1.14 (1H, m, overlapped with 5'''b)
4'''	25.5	a	1.62-1.60 (1H, m, overlapped with 5'''a)
		b	1.50 (1H, m)
5'''	23.5	a	1.62-1.60 (1H, m, overlapped with 4'''a)
		b	1.10-1.14 (1H, m, overlapped with 3'''b)
6'''	57.1	a	2.85 (1H, dt, $J=11.4, 4.3$ Hz)
		b	2.12 (1H, dt, $J=11.4, 2.9$ Hz)
N-Me	43.6		2.40 (3H, s)

溶媒: CDCl_3 **12) AM1220-azepanindol** (図2m)

16製品から検出された. LC/PDAの吸収スペクトルは218 nm及び310 nm付近に吸収の極大があった (図3l). GC/EI-MSの結果から m/z 382に分子量関連イオンのピークがベースピークとして認められた (図4o). さらに実験方法の4.分析方法に従い, NMRを測定し (表12), 文献値⁶⁾と比較してAM1220-azepanindolと決定した.

表12. AM1220-azepanindolのNMRデータ

	^{13}C	^1H	
1	192.1	—	
2'	135.8	7.65 (1H, br.s)	
3'	117.9	—	
3'a	126.8	—	
4'	122.9	8.47 (1H, m)	
5'	122.9	7.37-7.33 (2H, m, overlapped each other)	
6'	123.5		
7'	110.1	7.49-7.46 (1H, m, overlapped with 7'')	
1'a	136.8	—	
1''	130.9	—	
2''	126.0	7.67 (1H, dd, $J=6.9, 1.2$ Hz)	
3''	124.5	7.55-7.50 (1H, m, overlapped with 6'')	
4''	130.0	7.98 (1H, br.d, $J=8.0$ Hz)	
4''a	133.8	—	
5''	128.2	7.92 (1H, br.d, $J=8.0$ Hz)	
6''	126.3	7.55-7.50 (1H, m, overlapped with 3'')	
7''	126.7	7.49-7.46 (1H, m, overlapped with 7')	
8''	126.1	8.21 (1H, br.d, $J=8.6$ Hz)	
1''a	130.9	—	
2'''	62.7	a	2.91 (1H, dd, $J=13.8, 4.0$ Hz)
		b	2.81 (1H, dd, $J=13.8, 6.9$ Hz)
3'''	56.6		4.55 (1H, m)
4'''	34.0	a	2.16 (1H, m)
		b	1.91 (1H, m)
5'''	28.7	a	1.84-1.73 (1H, m, overlapped with 6'''a)

		b	1.69-1.58 (1H, m, overlapped with 6''b)
6'''	23.1	a	1.84-1.73 (1H, m, overlapped with 5'''a)
		b	1.69-1.58 (1H, m, overlapped with 5'''b)
7'''	59.0		2.60 (2H, m)
N-Me	47.7		2.29 (3H, s)

溶媒 : CDCl₃

13) AM1248 (図2r)

2製品から検出された。LC/PDAの吸収スペクトルは214 nm, 243 nm及び296 nm付近に吸収の極大があった(図3m)。GC/EI-MSの結果から m/z 98にベースピークが認められた(図4l)。さらに標準品を用いた分析及び文献値⁵⁾との比較によってAM1248と決定した。

14) AM2202 (図2t)

2製品から検出された。LC/PDAの吸収スペクトルは218 nm及び314 nm付近に吸収の極大があった(図3n)。GC/EI-MSの結果から m/z 357に分子量関連イオンのピークがベースピークとして認められた(図4p)。さらに各種NMRを測定し(表13)、文献値⁵⁾と比較してAM2202と決定した。

表13. AM2202のNMRデータ

No.	¹³ C	¹ H
1	192.1	—
2'	137.9	7.35 (1H, s, overlapped)
3'	117.7	—
3'a	127.1	—
4'	123.0	8.48 (1H, m)
5'	122.9	7.37 (1H, m, overlapped)
6'	123.7	7.37 (1H, m, overlapped)
7'	110.0	7.38 (1H, m, overlapped)
7'a	137.1	—
1''	139.2	—
2''	125.9	7.66 (1H, dd, $J=7.2, 1.2$ Hz)
3''	124.6	7.53 (1H, m, overlapped)
4''	130.0	7.98 (1H, br.d, $J=8.0$ Hz)
4''a	133.8	—
5''	128.2	7.91 (1H, brd, $J=8.0$ Hz)
6''	126.3	7.54 (1H, m, overlapped)
7''	126.8	7.46 (1H, td, $J=7.2, 1.7$ Hz)
8''	126.1	8.18 (1H, br.d, $J=8.6$ Hz)
8''a	130.9	—
1'''	47.2	4.09 (2H, t, $J=7.2$ Hz)
2'''	29.7	1.85 (2H, quint, $J=7.4$ Hz)
3'''	23.2	1.36 (2H, m)
4'''	32.1	1.54 (2H, quint, $J=6.9$ Hz)
5'''	62.5	3.58 (2H, t, $J=6.3$ Hz)

溶媒 : CDCl₃

15) AM2233 (図2n)

16製品から検出された。LC/PDAの吸収スペクトルは211 nm, 246 nm及び310 nm付近に吸収の極大があった(図3o)。GC/EI-MSの結果から m/z 458に分子量関連イオンのピーク, m/z 98にベースピークが認められた(図4m)。さらに実験方法の4.分析方法に従い, NMRを測定し(表14)、文献値⁵⁾と比較してAM2233と決定した。

表14. AM2233のNMRデータ

No.	¹³ C	¹ H
1	192.7	—
2'	140.4	7.56 (1H, s)
3'	115.4	—
3'a	126.5	—
4'	122.0	8.22 (1H, br.d, $J=7.4$ Hz)
5'	122.9	7.30 (1H, td, $J=7.4, 1.2$ Hz)
6'	123.8	7.35 (1H, td, $J=8.0, 1.2$ Hz)
7'	110.6	7.54 (1H, br.d, $J=8.0$ Hz)
1'a	137.9	—
1''	146.4	—
2''	91.9	—
3''	139.5	7.94 (1H, dd, $J=8.0, 1.2$ Hz)
4''	130.6	7.21 (1H, td, $J=8.0, 1.2$ Hz)
5''	127.9	7.49 (1H, td, $J=7.4, 1.2$ Hz)
6''	127.8	7.40 (1H, dd, $J=7.4, 1.2$ Hz)
1'''	48.5	a 4.67 (1H, dd, $J=14.0, 4.6$ Hz) b 4.03 (1H, dd, $J=14.0, 9.4$ Hz)
2'''	62.4	2.67 (1H, septet, $J=4.6$ Hz)
3'''	28.2	1.27-1.16 (2H, m, overlapped with 4'''b)
4'''	22.7	a 1.66-1.56 (1H, m, overlapped with 5''') b 1.27-1.16 (1H, m, overlapped with 3''')
5'''	24.5	1.66-1.56 (2H, m, overlapped with 4'''a)
6'''	56.5	a 2.56 (1H, br.d, $J=11.5$ Hz) b 2.33 (1H, td, $J=11.5, 2.9$ Hz)
N-Me	41.8	2.50 (3H, s)

溶媒 : CDCl₃

16) AM2233-azepanindol (図2o)

15製品から検出された。LC/PDAの吸収スペクトルは211 nm, 246 nm及び310 nm付近に吸収の極大があった(図3p)。GC/EI-MSの結果から m/z 458に分子量関連イオンのピーク, m/z 84にベースピークが認められた(図4q)。さらに実験方法の4.分析方法に従い, NMRを測定したところ, インドール骨格の窒素原子に隣接する炭素に結合する1個分の水素シグナル(4.6 ppm, m)が観察された(表15)。また, HMBCからazepane骨格を有することが判明したので, AM2233-azepanindolと決定した。

表15. AM2233-azepanindolのNMRデータ

No.	¹³ C	¹ H
1	192.7	—
2'	137.5	7.75 (1H, s)
4'	121.9	8.18 (1H, d, <i>J</i> =8.0 Hz)
5'	122.9	7.28 (1H, t, <i>J</i> =7.4 Hz)
6'	123.6	7.33 (1H, t, <i>J</i> =7.4 Hz)
7'	10.4	7.59 (1H, d, <i>J</i> =8.6 Hz)
3"		7.41 (1H, d, <i>J</i> =7.4 Hz)
4"	127.8	7.51 (1H, t, <i>J</i> =8.0-7.4 Hz)
5"	130.6	7.23 (1H, t, <i>J</i> =8.0-7.4 Hz)
6"	139.6	7.96 (1H, d, <i>J</i> =8.0 Hz)
2'''	62.4	2.94 (2H, d, <i>J</i> =5.2 Hz)
3'''	56.0	4.70 (1H, m)
4'''	33.5	a 2.19 (1H, m) b 2.02 (1H, m)
5'''	28.3	a 1.82 (1H, m, overlapped with 6''a) b 1.69 (1H, m, overlapped with 6''b)
6'''	23.0	a 1.82 (1H, m, overlapped with 5''a) b 1.69 (1H, m, overlapped with 5''b)
7'''	59.0	a 2.70 (1H, m) b 2.62 (1H, m)
<i>N</i> -Me	46.6	2.33 (3H, s)

溶媒: CDCl₃**17) APICA** (図2p)

12製品から検出された。LC/PDAの吸収スペクトルは218 nm及び289 nm付近に吸収の極大があった (図3q)。GC/EI-MSの結果から*m/z* 364に分子量関連イオンのピーク、*m/z* 214にベースピークが認められた (図4r)。さらに実験方法の4.分析方法に従い、NMRを測定し (表16)、文献値⁵⁾と比較してAPICAと決定した。

表16. APICAのNMRデータ

No.	¹³ C	¹ H
1	164.5	—
amido NH	—	5.71 (1H, br. s)
2'	131.3	7.66 (1H, s)
3'	112.1	—
3'a	125.2	—
4'	119.9	7.88 (1H, dd, <i>J</i> =6.5, 1.5 Hz)
5'	121.1	7.23 (1H, td, <i>J</i> =7.6, 1.7 Hz)
6'	122.1	7.27 (1H, td, <i>J</i> =7.6, 1.7 Hz)
7'	110.3	7.38 (1H, , dd, <i>J</i> =7.2, 1.5 Hz)
1'a	136.6	—
1"	52.0	—
2''-1,2,3	36.5	1.75 (6H, br.dd, <i>J</i> =22.6, 12.3 Hz)
3''-1,2,3	29.6	2.15 (3H, br. s)

4''-1,2,3	42.2	2.20 (6H, br.d, <i>J</i> =2.3 Hz)
1'''	46.7	4.12 (2H, t, <i>J</i> =7.4 Hz)
2'''	29.7	1.85 (2H, qui, <i>J</i> =7.4 Hz)
3'''	29.0	} 1.27-1.39 (2H, m, overlapped each other)
4'''	22.3	
5'''	13.9	0.89 (3H, t, <i>J</i> =7.4 Hz)

溶媒: CDCl₃**18) APINACA** (図2q)

9製品から検出された。LC/PDAの吸収スペクトルは211 nm及び303 nm付近に吸収の極大があった (図3r)。GC/EI-MSの結果から*m/z* 365に分子量関連イオンのピーク、*m/z* 215にベースピークが認められた (図4s)。さらに実験方法の4.分析方法に従い、NMRを測定し (表17)、文献値⁵⁾と比較してAPINACAと決定した。

表17. APINACAのNMRデータ

No.	¹³ C	¹ H
1	162.1	—
amido NH	—	6.81 (1H, s)
3'	138.0	—
3'a	122.8	—
4'	123.1	8.38 (1H, br.d, <i>J</i> =8.5 Hz)
5'	122.3	7.25 (1H, br.t, <i>J</i> =7.4 Hz)
6'	140.8	7.39-7.35 (1H, overlapped with 7')
7'	109.1	7.39-7.35 (1H, overlapped with 6')
1'a	140.8	—
1"	51.9	—
2''-1,2,3	41.9	2.21 (6H, br.d, <i>J</i> =2.9 Hz)
3''-1,2,3	29.6	2.15 (3H, br.s)
4''-1,2,3	36.5	1.95 (6H, br.q like, <i>J</i> =10.3-13.7 Hz)
1'''	49.3	4.47 (2H, t, <i>J</i> =7.4 Hz)
2'''	29.5	1.92 (2H, quint, <i>J</i> =7.4 Hz)
3'''	29.0	1.31 (2H, m)
4'''	22.3	1.36 (2H, septet like, <i>J</i> =7.4-6.9 Hz)
5'''	14.0	0.91 (3H, t, <i>J</i> =7.4 or 6.9 Hz)

溶媒: CDCl₃**19) CB-13** (図2s)

1製品から検出された。LC/PDAの吸収スペクトルは218 nm及び332 nm付近に吸収の極大があった (図3s)。GC/EI-MSの結果から*m/z* 368に分子量関連イオンのピーク、*m/z* 171にベースピークが認められた (図4t)。さらに標準品を用いた分析によってCB-13と決定した⁵⁾。

20) JWH-022 (図2u)

2製品から検出された。LC/PDAの吸収スペクトルは218 nm及び314 nm付近に吸収の極大があった (図3t)。GC/EI-MSの結果から*m/z* 339に分子量関連イオンのピークがベースピークとして認められた (図4u)。さらに実験方法の4.分析方法に従い、NMRを測定したところ、特徴的な¹H-

NMRシグナル (5.7 ppm, ddt, $J = 17.2, 10.3, 6.3$ Hz, 1H) が観察された (表18). HMBCから本シグナルは側鎖の末端が二重結合であることに由来することが判明したので, JWH-022 と決定した⁷⁾.

表18. JWH-022のNMRデータ

No.	¹³ C	¹ H
1	192.0	—
2'	137.9	7.35 (1H, s, overlapped)
3'	117.8	—
3'a	127.1	—
4'	123.0	8.50 (1H, m)
5'	122.9	7.37 (1H, m, overlapped)
6'	123.7	7.37 (1H, m, overlapped)
7'	110.0	7.39(1H, m, overlapped)
7'a	137.1	—
1"	139.2	—
2"	125.8	7.66 (1H, dd, $J = 6.9, 1.1$ Hz)
3"	124.6	7.54 (1H, m, overlapped)
4"	129.9	7.97 (1H, br.d, $J = 8.0$ Hz)
4"a	133.8	—
5"	128.2	7.91 (1H, br.d, $J = 8.0$ Hz)
6"	126.3	7.53 (1H, m, overlapped)
7"	126.8	7.47 (1H, td, $J = 7.4, 1.7$ Hz)
8"	126.1	8.18 (1H, br.d, $J = 7.4$ Hz)
8"a	130.8	—
1""	46.4	4.09 (2H, t, $J = 7.2$ Hz)
2""	28.8	1.93 (2H, quint, $J = 7.2$ Hz)
3""	30.6	2.05 (2H, br. quartet, $J = 6.9$ Hz)
4""	136.7	5.72 (1H, ddt, $J = 17.2, 10.3, 6.3$ Hz)
5""	116.2	4.99 (1H, dd, $J = 9.7, 1.7$ Hz) 4.95 (1H, dd, $J = 15.5, 1.7$ Hz)

溶媒: CDCl₃

21) JWH-203 (図2w)

14製品から検出され, そのうち2製品は薬事法指定薬物に指定後に検出された. LC/PDAによって得た吸収スペクトルは214 nm, 246 nm及び303 nm付近に吸収の極大があった (図3u). GC/EI-MSから m/z 339に分子量関連イオンのピーク, m/z 214にベースピークが認められた (図4n). さらに標準品を用いた分析⁷⁾によってJWH-203と決定した.

22) MAM2201 (図2v)

1製品から検出され, 薬事法指定薬物であるAM2201と共に検出された. LC/PDAの吸収スペクトルは221 nm及び314 nm付近に吸収の極大があった (図3v). GC/EI-MSの結果から m/z 373に分子量関連イオンのピークがベースピークとして認められた (図4v). さらに実験方法の4.分析方法に従い, NMRを測定し (表19), 文献値⁸⁾と比較してMAM2201と決定した.

表19. MAM2201のNMRデータ

No.	¹³ C	¹ H
1	192.2	—
2'	137.7	7.35 (1H, s, overlapped)
3'	117.8	—
3'a	127.0	—
4'	123.0	8.49 (1H, m)
5'	122.8	7.36 (1H, m, overlapped)
6'	123.6	7.35 (1H, m, overlapped)
7'	109.8	7.37 (1H, m, overlapped)
7'a	137.0	—
1"	137.4	—
2"	125.8	7.56 (1H, br.d, $J = 7.4$ Hz)
3"	125.3	7.53 (1H, m, overlapped)
4"	136.7	—
4"a	132.8	—
5"	124.2	8.07 (1H, d, $J = 8.1$ Hz)
6"	126.4	7.57 (1H, m, overlapped)
7"	126.1	7.47 (1H, m, overlapped)
8"	126.6	8.24 (1H, d, $J = 8.6$ Hz)
8"a	130.9	—
1""	47.0	4.08 (2H, t, $J = 7.2$ Hz)
2""	29.4	1.86 (2H, quint, $J = 8.0$ Hz)
3""	22.7 (d, $J = 5$ Hz ^a)	1.44 (2H, m)
4""	29.8 (d, $J = 20$ Hz ^a)	1.66, (2H, m, overlapped)
5""	83.5 (d, $J = 165$ Hz ^a)	4.33 (1H, t, $J = 5.7$ Hz) 4.42 (1H, t, $J = 6.1$ Hz)
4"-Me	19.8	2.77 (3H, s)

^a: C-F coupling, 溶媒: CDCl₃

23) URB597 (図1k)

1製品から検出され, URB597のみが検出された. LC/PDAの吸収スペクトルは207 nm付近に吸収の極大があった (図3w). 熱に不安定であり, GC/EI-MSの結果は得られなかった. さらに標準品を用いた分析によってURB597と決定した.

ま と め

- 平成23年度に112製品の薬物分析調査を行った結果, 110製品から38種の薬物が検出された. 検出薬物は, 新規検出薬物23種, 麻薬2種, 薬事法指定薬物8種, 既知薬物6種であった.
- 新規検出薬物23種においては, 標準品を用いたLC/PDAやGC/EI-MS, あるいはNMRによる構造解析を行い, 3,4-dimethylmethcathinone, 4'-methoxy-*N,N*-dimethylcathinone, 4'-methyl- α -(*N,N*-dimethylamino)butyrophenone, 2-diphenylmethylpyrrolidine, methoxetamine, pentedrone, pentylone, α -ethylaminobutyrophenone, α -PBP, α -PVP, APICA, APINACA, AM1220, AM1220-azepanindol,

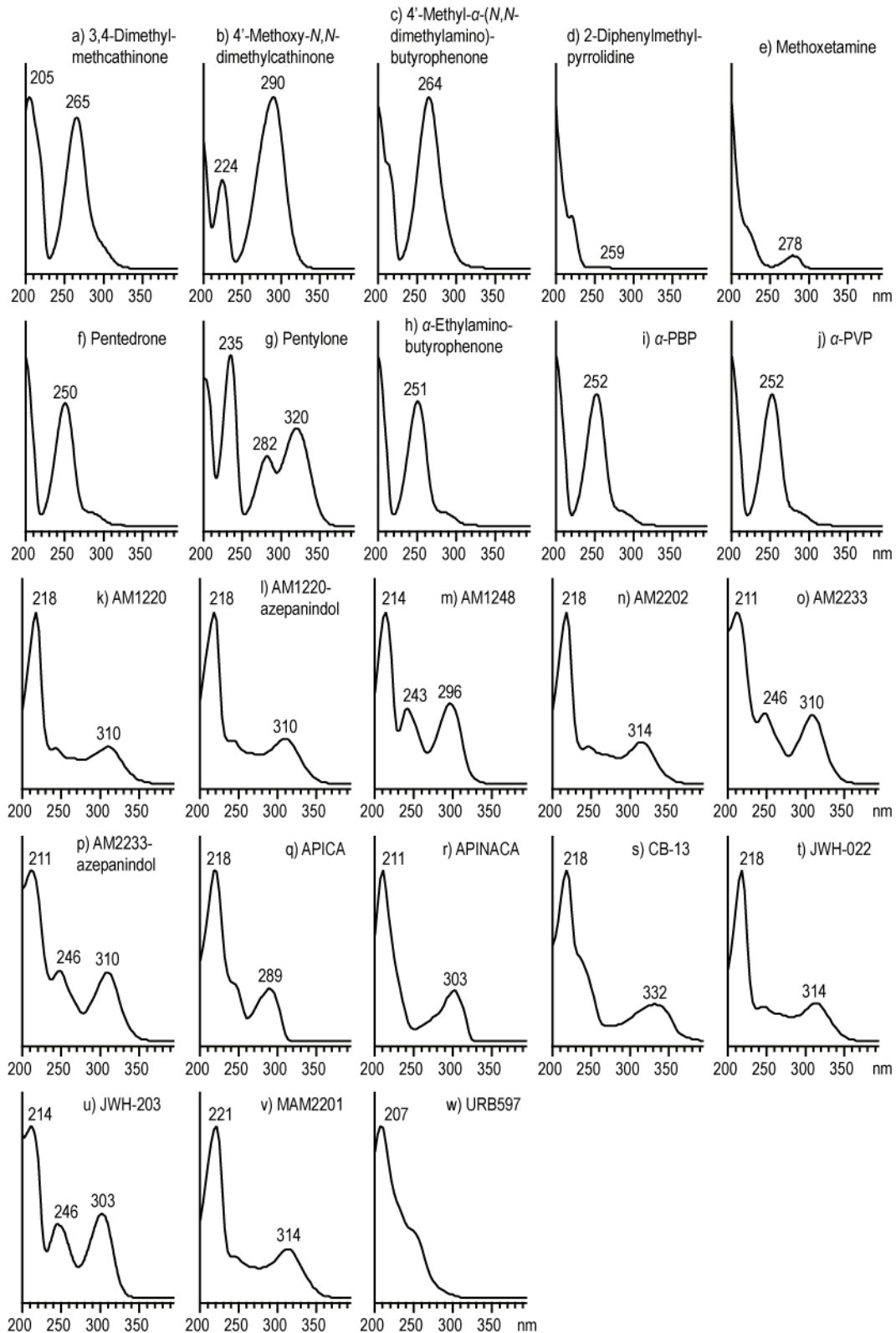


図3. 新規検出薬物のUVスペクトル

AM1248, AM2202, AM2233, AM2233-azepanindol, CB-13, JWH-022, JWH-203, MAM2201, URB597であることを決定した。

3. 新たに検出された薬物による健康被害の拡大を未然に防ぐためには迅速で正確な構造決定が重要あり、今回得

られた結果は今後の規制強化に対して有益な情報になると考えられる。

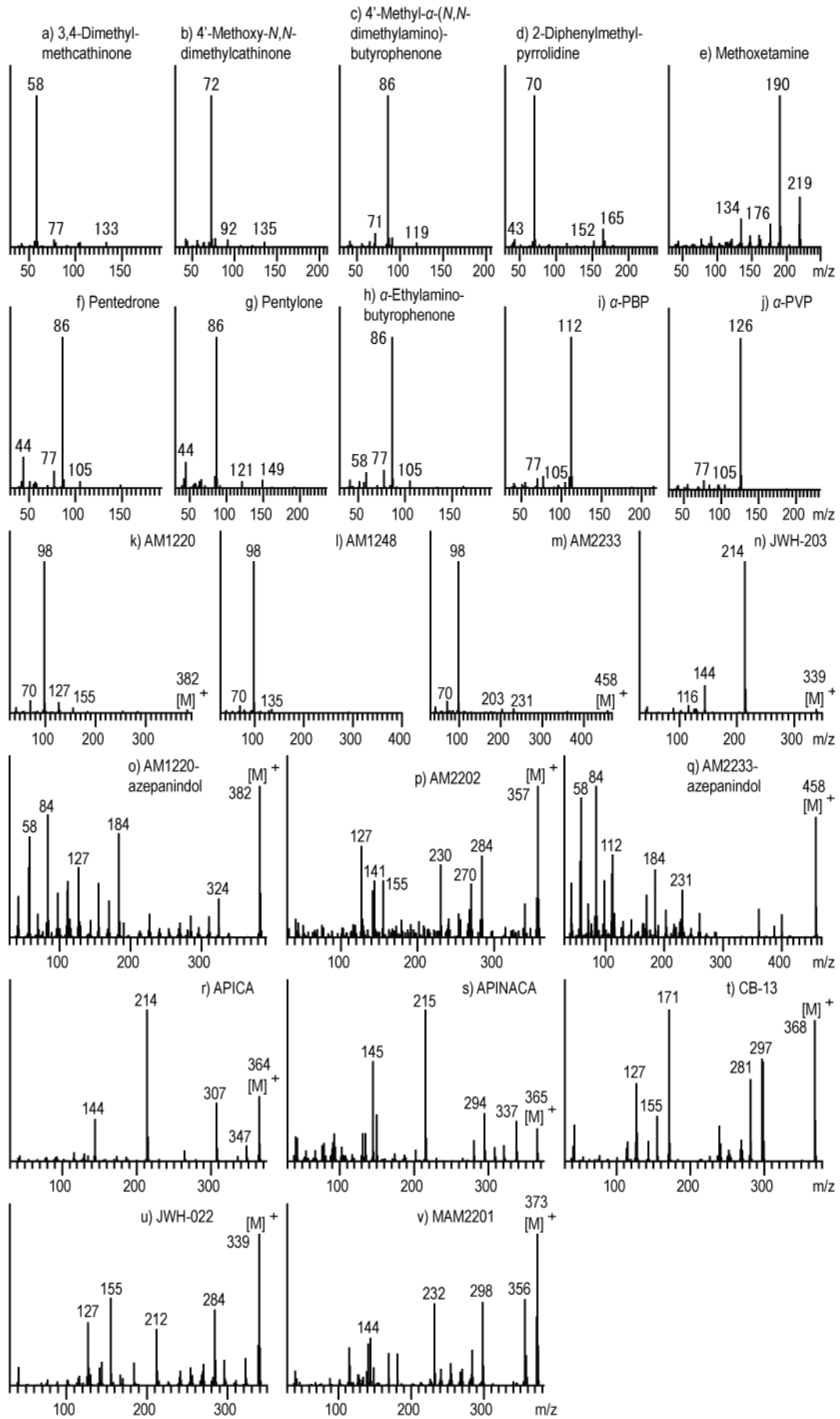


図4. 新規検出薬物のマスペクトル

文 献

- 1) 鈴木 仁, 守安 貴子, 長嶋 真知子, 他: 東京健安研
七年報, **61**, 163-172, 2010.
- 2) 長嶋 真知子, 鈴木 仁, 守安 貴子, 他: 東京健安研
七年報, **62**, 99-105, 2011.
- 3) 吉田 正雄, 鈴木 仁, 高橋 美佐子, 他: 東京健安研
七年報, **62**, 107-114, 2011.
- 4) 鈴木 仁, 長嶋 真知子, 吉田 正雄, 他: 東京健安研
七年報, **63**, 137-142, 2012.
- 5) Uchiyama, N., Kawamura, M., Kikura-Hanajiri, R., *et al.*:
Forensic Toxicol., **30**(2), 114-125, 2012.
- 6) Kneisel, S., Bisel, P., Brecht, V., *et al.*: *Forensic Toxicol.*,
30(2), 126-134, 2012.
- 7) Nakajima, J., Takahashi, M., Seto, T., *et al.*: *Forensic
Toxicol.*, **30**(1), 33-44, 2012.
- 8) Moosmann, B., Kneisel, S., Girreser, U., *et al.*: *Forensic Sci.
Int.*, DOI:10.1016/j.forsciint.2011.12.010, 2012.

Analysis of Illegal Drugs Purchased in the Fiscal Year 2011

Masao YOSHIDA^a, Jin SUZUKI^a, Jun'ichi NAKAJIMA^a, Machiko NAGASHIMA^a, Misako TAKAHASHI^a, Nozomi UEMURA^a,
Chieko KANAI^a, Masako SHIMIZU^a, Takako MORIYASU^a, Tomoko HAMANO^a and Dai NAKAE^a

We analyzed distributed products purchased in Tokyo in the fiscal year 2011. The structure of each compound was identified by a combination of liquid chromatography/photodiode array, gas chromatography/electron ionization-mass spectrometry, and nuclear magnetic resonance analyses. Drugs were detected in 110/112 products. These drugs consisted of 23 newly detected illegal drugs, 2 narcotics, 8 designated substances (*shitei yakubutsu*), and 6 repeatedly detected drugs. The newly detected illegal drugs were as follows: 3,4-dimethylmethcathinone, 4'-methoxy-*N,N*-dimethylcathinone, 4'-methyl- α -(*N,N*-dimethylamino)butyrophenone, 2-diphenylmethylpyrrolidine, methoxetamine, pentedrone, pentylone, α -ethylaminobutyrophenone, α -pyrrolidinobutiophenone (α -PBP), α -pyrrolidinopentiophenone (α -PVP), AM1220, AM1220-azepanindol, AM1248, AM2202, AM2233, AM2233-azepanindol, APICA, APINACA, CB-13, JWH-022, JWH-203, MAM2201, and URB597. To prevent health hazards, it is important to determine the structures of such newly detected illegal drugs rapidly and precisely. These results may be useful information in reinforcing regulations.

Keywords: illegal drug, 3,4-dimethylmethcathinone, methoxetamine, AM1220, AM2233, APICA, APINACA, CB-13, JWH-02

^a Tokyo Metropolitan Institute of Public Health,
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan