平成15・16年度の脱法ドラッグの試買調査と検出薬物の同定

瀬 戸 隆 子*, 高 橋 美佐子*, 長 嶋 真知子*, 鈴 木 仁*, 安 田 一 郎*

The Identifications and the Aspects of the Commercially Available Uncontrolled Drugs Purchased between Apr. 2003 and Mar. 2004

Takako SETO*, Misako TAKAHASHI*, Machiko NAGASHIMA*, Jin SUZUKI* and Ichiro YASUDA*

In total 31 kinds of chemical drugs were found in 100 samples of commercially available uncontrolled drugs which were purchased between Apr. 2003 and Mar. 2004 in Tokyo. Of those, 21 drugs were detected for the first time by us. Their respective structures were identified by a combination of ¹H-NMR, ¹³C-NMR, LC/PDA, LC/MS (ESI), HR/LC/MS (ESI), GC/MS (EI) and TLC.

Keywords: 脱法ドラッグ uncontrolled drug, 化成品薬物 chemical drug, 核磁気共鳴スペクトル装置 NMR,液体クロマトグラフ/質量分析計 LC/MS, ガスクロマトグラフ/質量分析計GC/MS, 薄層クロマトグラフィー TLC, 液体クロマトグラフ/フォトダイオードアレイ装置 LC/PDA, 同定 identification

緒 言

医薬品研究科では平成8年以来局薬事監視部門と連携して脱法ドラッグの試買調査を実施し、平成14年度まで¹⁻³⁾に16種の薬物を検出した。引き続き平成15・16年度の2年間に100検体を試買調査し、31種の薬物を検出した。そこで、試買調査での検出薬物の推移について報告するとともに、主としてサイケデリク系またはアッパー系及と呼ばれる塩基性薬物に関し構造の同定について報告する。

実験の部

実験材料 薬事監視員が購入したもののうち植物系を除いた脱法ドラッグ. 平成15年度前期25検体及び後期24検体はアダルトショップを含む都内販売店から, 平成16年度前期30検体は脱法ドラッグ販売店から, 後期21検体は脱法ドラッグ販売店からの購入またはインターネットを通じて買い上げたもの. 総計100検体.

試薬 固相抽出カートリッジ: Oasis MCX, 60 μ m 60 mg/3 cc, または500 mg/6 cc (Waters製), MEGA BOND ELUT C₁₈ 10 g/60 cc (VARIAN製). LC-MS用イオンペア試薬: ヘプタフルオロ-n-酪酸 ca. 0.5 mol/L (東京化成製). アセトニトリル: HPLC用. その他の試薬: 特級等できるだけ純度の高いものを使用した.

機器 液体クロマトグラフ/フォトダイオードアレイ装置⁴⁾ (以下LC/PDAと略す),電子イオン化ガスクロマトグラフ/質量分析計⁶⁾ (以下EI-GC/MSと略す),エレクトロスプレーイオン化液体クロマトグラフ/質量分析計⁶⁾ (以下ESI-LC/MSと略す),エレクトロスプレーイオン化飛行時間型/質量分析計⁶⁾ (以下ESI-TOF/MSと略す),核磁気共鳴スペクトル装置(以下NMRと略す):JNM-A500型(日

本電子製)

塩基性薬物の検出方法 薄層クロマトグラフィー(以下TLCと略す)により薬物の存否を確認した後、LC/PDA法により、ライブラリーに保存した薬物のスペクトルに一致するものはないか検索した。また、保持時間が一致せずとも、PDAスペクトルが一致あるいは類似するピークが無いか検討した。LC/PDAライブラリーに一致した薬物はESI-LC/MS又はEI-GC/MSによる分析を行い確認した。LC/PDAライブラリーに一致しない化合物については、必要に応じ精製単離後各種NMRスペクトル、ESI-LC/MSスペクトル⁶⁾ 又はEI-GC/MSスペクトル⁶⁾ による構造解析を行い、ESI-TOF/MSの[M+H]⁺ イオンの精密質量により分子組成の検証を行った。

TLCによる確認試験 液体検体はそのまま, 固形検体は 粉末でないものは粉砕した後約2 mgをとり, メタノール100 μLに溶解させ, 各3~5 μLをプレートにスポットした. 植物 粉末等の添加物質が多いと思われる検体についてはほぼ1 回量に1 mol/L塩酸30 mLを加えて抽出し, 下記精製単離法に 準じ, イオン交換前処理カートリッジを用いて, 塩基性画 分を得て, 適宜濃縮後長嶋等の報告⁶ に準じTLC分析を行った

精製単離 液体検体は $0.1 \, \mathrm{mol/L}$ 塩酸で約5倍に希釈し,固相抽出カートリッジOasis MCX(あらかじめメタノール $2 \, \mathrm{mL}$,次いで水 $2 \, \mathrm{mL}$ を通しておく)に負荷した。 $0.1 \, \mathrm{mol/L}$ 塩酸,水,メタノール各 $2 \, \mathrm{mL}$ ずつで洗浄後, $5 \, \%$ アンモニア/メタノール $2 \, \mathrm{mL}$ で溶出した。溶出液にエタノール $2 \, \mathrm{mL}$ を加えてなるべく低い温度で,減圧留去した。残留物に少量($0.5\sim1 \, \mathrm{mL}$)の希メタノールを加えて溶かし,固相抽出カートリッジMEGA BOND ELUT C_{18} に負荷した。水から順次メタ

^{*} 東京都健康安全研究センター医薬品部医薬品研究科 169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

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

Table 1. The 26 Basic Drugs Found between Apr. 2003 and Mar. 2004

phen	ethylamines	tryptamienes	piperazines	Others	
2C-I ^{d, e} (5)	4FMP a, e (6)	5-MeO-DIPT a, b2 (27)	BZP b1 (3)	2-AI a, e (1)	
2CT-2 ^{a, e} (1)	4FMP-N-OH ^a (2)	5-MeO-MIPT ^{a, d} (8)	TFMPP $^{a, b1}(2)$		
2C-C ^a (2)	$MBDB^{a,d}(2)$	5-MeO-AMT ^a (4)	$MBZP^{a}(5)$		
2C-E ^a (1)	BDB ^a (1)	5-MeO-DALT ^a (1)	3TMP ^a (2)		
PPA ^e (1)	MLONE a (3)	5-MeO-DMT ^a (1)	3CPP a, e (9)		
TMA-2 ^e (6)		5-MeO-DPT ^a (1)	$4MPP^{a,e}(1)$		
$TMA-6^{a, e}(2)$		AMT (4)			

a: newly detected after 2003

b1: regulated as a drugs on October 18, 2003.

b2: regulated as a drugs on April 17, 2005. c: regulated as a raw materials of stimulant

d: regulated as Tokyo governor designated substance on June 1, 2005.

e: Identified by comparing with standard compounds

(): times of detection

Table 2. Chemical Names, Formulas and [M+H]⁺ Ions of the Found Basic Drugs

Abbreviated Name	Chemical Name F	ormula (Molecular Weghit)	$[M+H]^+$ ion (Calcd.) m/z
2C-I	2,5-dimethoxy-4-iodophenethylamine	$C_{10}H_{14}INO_2$ (307)	308.0164* (308.0148)
2C-C	4-chloro-2,5-dimethoxyphenethylamine	$C_{10}H_{14}CINO_2$ (215)	216.0775* (216.0791)
2C-E	4-ethyl-2,5-dimethoxyphenethylamine	$C_{12}H_{19}NO_2$ (209)	210.1509* (210.1494)
2CT-2	2,5-dimethoxy-4-ethylthiopheneth	$C_{12}H_{19}NO_2S$ (241)	242 (242.1215)
PPA	phenylpropanolamine	C ₉ H ₁₃ NO (151)	152 (152.1075)
TAM-2	2,4,5-trimethoxyamphetamine	$C_{12}H_{19}NO_3$ (225)	226.1453*(226.1443)
TAM-6	2,4,6-trimethoxyamphetamine	$C_{12}H_{19}NO_3$ (226)	226.1428* (226.1443)
4FMP	4-fluoroamphetamine	$C_9H_{12}FN$ (153)	154 (154.1032)
4FMP-N-OH	4-fluoro-N-hydroxyamphetamine	C ₉ H ₁₂ FNO (169)	170.1986* (170.0981)
MBDB	N-methyl-1-(1,3-benzodioxol-5-yl)-2-butanamine	$C_{12}H_{17}NO_2$ (207)	208.1354* (208.1338)
BDB	1-(1,3-benzodioxol-5-yl)-2-butanamine	$C_{11}H_{15}NO_2$ (193)	194 (194.1181)
METHYLONE	2-methylamino-1-(3,4-methylenedioxyphenyl)propan-1	-one $C_{11}H_{13}NO_3$ (207)	208.0977* (208.0937)
5-MeO-DIPT	3-[2-(diisopropylamino)ethyl]-5-methoxyindole	$C_{17}H_{26}N_2O$ (274)	275.2136* (275.2123)
5-MeO-MIPT	3-[2-(isopropylmethylamino)ethyl]-5-methoxyindole	$C_{15}H_{22}N_2O$ (246)	247.1800* (247.1810)
5-MeO-AMT	5-methoxy-α-methyltriptamine	$C_{12}H_{16}N_2O$ (204)	205.1357* (205.1341)
5-MeO-DALT	5-methoxy- <i>N</i> , <i>N</i> -diallyltryptamine	$C_{17}H_{22}N_2O$ (270)	271 (271.1810)
5-MeO-DMT	5-methoxy- <i>N</i> , <i>N</i> -dimethyltryptamine	$C_{13}H_{18}N_2O$ (218)	219 (219.1497)
5-MeO-DPT	N,N-dipropyl-5-methoxytryptamine	$C_{17}H_{26}N_2O$ (274)	275 (275.2123)
AMT	α-methyltriptamine	$C_{11}H_{14}N_2$ (174)	175.1251 (175.1235)
BZP	1-benzylpiperazine	$C_{11}H_{16}N_2$ (176)	177 (177.1392)
TFMPP	3-trifluoromethyl-phenylpiperazine	$C_{11}H_{13}F_3N_2$ (230)	231 (231.1109)
MBZP	1-benzyl-3-methylpiperazine	$C_{12}H_{18}N_2$ (190)	191.1549* (191.1548)
3TMP	1-(3-thienylmethyl) piperazine	$C_9H_{14}N_2S$ (182)	183.0971* (183.0956)
3CPP	1-(3-chlorophenyl)-piperazine	$C_{10}H_{13}ClN_2$ (196)	197.0855* (197.0846)
4MPP	1-(4-methoxyphenyl)piperazine	$C_{11}H_{16}N_2O$ (192)	193 (193.1341)
2AI	2-aminoindan	C ₉ H ₁₁ N (133)	134 (134.0970)

^{*} ESI-TOF/MS High resolution MS data

ノールの濃度を10%ずつ上げ,各20 mLずつで

溶出し、各画分の溶媒を減圧留去後TLCで溶出状況を確認して単一のスポットの分画を得た.

4FMP**の合成** Rhodiumの方法⁷⁾ により行った.

NMRの測定 精製単離法に準じて固相抽出カートリッジ Oasis MCXによる処理,又は、アンモニアアルカリ性下でのクロロホルム抽出を行い遊離体を得た.これを重水素化 溶媒に溶解して測定した.

結果及び考察

購入製品の概要 脱法ドラッグには植物系ドラッグも

あるが、本報ではケミカル系ドラッグの結果について述べる. 平成15年度はアダルトショップにおける精力増強剤のようなものも含めての購入であったが、平成16年度は脱法ドラッグ販売店やインターネットを通じた購入を行ったため、購入時期により種類が若干異なっている. 10 mgから数100 mgの粉末製品やアロマと称する数mL入りの液体製品が大部分を占め、一部、平板上に成型されたものがあった. 粉末製品ではバスソルトと称し水に溶けて、ピンクやブルーの溶液となるものもあった.

検出薬物の概要 総計100検体から検出した脱法ドラッグ 31種のうち、いわゆるサイケデリク系またはアッパー系と

Fig. 1. Structures of Found Basic Drugs

$$\begin{array}{c|c} & & \\ \hline & \text{nitroethane} \\ \hline & & \\ \hline$$

Fig.2. Synthesis of 4FMP

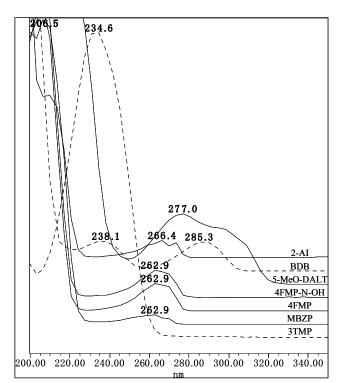


Fig. 3 UV Supectra of Uncontrolled Drugs by LC/PDA

いわれるphenethylamine系, tryptamine系及びpiperazine系などの塩基性薬物26種をTable 1に略称で示した。また, Table 2に各薬物の化学名, 分子式並びにESI-TOF/MS又はESI-LC/MSにより検出された [M+H]⁺ 質量を示した。また,

これら検出薬物の構造式をFig. 1に示した.このうち21種が試買調査において東京都としてはじめて検出した薬物(以下新規検出薬物と称する)であった.なお,これ以外に塩基性以外の薬物として,ダウナー系の1,4-

butanediol及び γ -valerolactone ,dextromethorphan並びにラッシュ系薬物isoamyl nitrite及びisobutyl nitriteの5種が検出された。 γ -valerolactoneも新規検出薬物である。ラッシュ系についてはすでに報告 2)済みであり,ダウナー系薬物については別報 5)で報告する。この他に薬事法違反成分としてスプレータイプの外用薬から局所麻酔薬ethyl aminobenzoate及びlidocaineが,生薬エキス入りドリンク製品から勃起改善薬homosildenafilが検出された。

薬物の検出及び新規検出薬物の同定 液状のもの及び 単品でないものは原則として、単離精製を行った後、NMR 測定を行った。4FMPなどフッ素をもつ化合物や3TMPなど 遊離体にしたとき気化しやすく、減圧濃縮時失われるもの がある.これらは、なるべく低温で注意して溶媒留去を 行った.Table 1に示した薬物のうちAMT、PPA、BZP、3CPP、 4MPP及び2-AIは試薬として販売されていたものを標準と して使用した.また、2C-I、2CT-2、TMA-2及びTMA-6は 既報³⁾の合成品を標準とした.4FMPは今回Fig. 2に示す経 路で合成した.その他については標準品がなく、以下のよ うに構造決定した後順次標準として使用し、LC/PDAのラ イブラリー登録を行ってスクリーニングを行った.

LC/PDAによるスクリーニング法の報告⁴⁾に記されていないUVスペクトルをFig. 3に示す. 保持時間はほぼ4FMP 15分, 4FMP-N-OH 16分, BDB 16分, 5-MeO- DALT 20分, MBZP 25分, 3TMP 24分及び2-AI 12分である. 5-MeO-DALT

は典型的な5methoxy-triptamineタイプのUV吸収を示した. MBZPはBZP, 4FMP-N-OHは4FMPにそれぞれよく似たスペクトルを有し,類似体であることを示唆した. LC/PDA法で標準品と一致した薬物についてはESI-LC/MSまたはEI-GC/MSスペクトルをとり確認した.

標準品がなかった新規検出薬物については、各種NMRスペクトルを測定した. Table 3~6に¹H及び¹³C-NMRデータを記載したが、他に適宜COSY、HMQC、HMBC及びNOESY

Table 3. ¹H-NMR and ¹³C-NMR Data of 4FMP-N-OH

	¹³ C (CDCl ₃)δ	¹H (CDCl₃)δ
1	134.2 (d, <i>J</i> =2.5)*	
2, 6	130.7 (d, <i>J</i> =8.4)*	7.15 (2H, dd-like)
3, 5	115.3 (d, <i>J</i> =21.6)*	6.99 (2H, t-like)
4	161.6 (d, <i>J</i> =244.7)*	
α	58.5	3.18 (1H, br. sextet, <i>J</i> =6.3)
β	39.1	2.60 (1H, dd, <i>J</i> =13.7, 6.3)
		2.85 (1H, dd, <i>J</i> =13.7, 6.3)
α-1'	17.4	1.09 (3H, d, <i>J</i> =6.3)

^{*} Coupling of C-F

等の二次元NMRを測定し構造解析とピークの帰結を行った. 塩基性薬物の場合, 低分子であること, 化合物のタイプが限定されていることから, 類似体との比較が極めて有効で, 比較的容易に構造の推定が可能となった. フッ素を含有する4FMO-N-OH (Table 3), 並びにTFMPP (Table 6)の「3C-NMRでは, フッ素のデカップリングを行っていないため, フッ素と炭素のカップリングが現れた. TFMPPではシグナルが分裂したため弱く観察され, 不純物のようにも思われたが, trifluoromethyl炭素がカルテットに分裂したものであった. 5-MeO-DIPTと異性体の5-MeO-DPTの識別などではMSによる識別は困難であるが, Table 5に示すように, n-propyl基とiso-propyl基ではシグナルの形が異なり容易に識別できるため, NMRデータは有用である.

ESI-LC/MSにより、コーン電圧を低めに設定しほぼ100%の強度で観察される $[M+H]^+$ ピークにより分子量を確認した。また、ESI-TOF/MS法による精密質量測定による分子組成の証明を行ったものと合わせ結果をTable 2に示した。ESI-TOF/MS法による精密質量測定は硫黄やフッ素など

Table 4. ¹H-NMR and ¹³C-NMR Data of Phenethylamines

(CDCl₃)δ

	2C-C		2C-T-2		2C-E	
No.	¹³ C	$^{1}\mathrm{H}$	¹³ C	1 H	¹³ C	$^{1}\mathrm{H}$
1	127.7		127.1		125.6	
2	151.8		151.7 ^a		151.6	
3	113.1	6.85 (1H, s)	113.8 ^b	6.67 (1H, s)	112.4	6.67 (1H, s)
4	120.2		122.3		131.4	
5	148.8		151.9 ^a		151.2	
6	115.3	6.74 (1H, s)	113.9 ^b	6.83 (1H, s)	113.6	6.65 (1H, s)
α	42.1	2.70 (2H, t, J=6.9)	42.1	2.92 (2H, t, J=6.9)	42.3	2.92 (2H, t, J=6.9)
β	34.7	2.88 (2H, t, J=6.9)	34.4	2.73 (2H, t, J=6.9)	34.4	2.73 (2H, t, J=6.9)
1'					23.3	2.59 (2H, q, J=7.5)
2'			26.9	2.89 (2H, q, J=7.5)	14.4	1.16 (3H, t, J=7.5)
3'			14.3	1.27 (3H, t, J=7.5)		
2-OCH ₃	56.0	3.75 (3H, s)	56.2	3.82 (3H, s)	56.1	3.76 (3H, s)*
5-OCH ₃	56.9	3.83 (3H, s)	56.5	3.77 (3H, s)	56.2	3.76 (3H, s)*
	METHY	LONE	BDB		MBDB	
	¹³ C	¹ H	13C	$^{1}\mathrm{H}$	¹³ C	$^{1}\mathrm{H}$
1	130.3		133.5		133.5	
2	108.0	7.43 (1H, d, <i>J</i> =1.7)	109.5	6.69 (1H, d, <i>J</i> =1.7)	109.5	6.69 (1H, d, <i>J</i> =1.7)
3	148.4		147.7		147.7	
4	152.1		145.9		145.9	
4 5	152.1 108.0	6.84 (1H, d, <i>J</i> =8.0)	145.9 108.2	6.74 (1H, d, <i>J</i> =8.0)	145.9 108.2	6.74 (1H, d, <i>J</i> =8.0)
		6.84 (1H, d, <i>J</i> =8.0) 7.55 (1H, dd, <i>J</i> =8.0, 1.7)		6.74 (1H, d, <i>J</i> =8.0) 6.64 (1H, dd, <i>J</i> = 8.0, 1.7)		
5	108.0		108.2		108.2	6.74 (1H, d, <i>J</i> =8.0) 6.63 (1H, dd, <i>J</i> =7.5, 1.7) 2.55(1H, m)*
5 6	108.0 142.5	7.55 (1H, dd, <i>J</i> =8.0, 1.7)	108.2 122.1	6.64 (1H, dd, <i>J</i> = 8.0, 1.7)	108.2 122.1	6.63 (1H, dd, <i>J</i> =7.5, 1.7)
5 6 α	108.0 142.5 59.2	7.55 (1H, dd, <i>J</i> =8.0, 1.7)	108.2 122.1 54.4	6.64 (1H, dd, <i>J</i> = 8.0, 1.7) 2.85 (1H, m)	108.2 122.1 62.3	6.63 (1H, dd, <i>J</i> =7.5, 1.7) 2.55(1H, m)*
5 6 α	108.0 142.5 59.2	7.55 (1H, dd, <i>J</i> =8.0, 1.7)	108.2 122.1 54.4	6.64 (1H, dd, <i>J</i> = 8.0, 1.7) 2.85 (1H, m) 2.38 (1H, dd, <i>J</i> =13.5, 8.9),	108.2 122.1 62.3	6.63 (1H, dd, <i>J</i> =7.5, 1.7) 2.55(1H, m)* 2.64 (1H, m)
5 6 α β	108.0 142.5 59.2 200.9	7.55 (1H, dd, <i>J</i> =8.0, 1.7) 4.13 (1H, q, <i>J</i> =7.5)	108.2 122.1 54.4 43.8	6.64 (1H, dd, J= 8.0, 1.7) 2.85 (1H, m) 2.38 (1H, dd, J=13.5, 8.9), 2.72 (1H, dd, J=13.5, 4.9)	108.2 122.1 62.3 39.6	6.63 (1H, dd, <i>J</i> =7.5, 1.7) 2.55(1H, m)* 2.64 (1H, m) 2.53 (1H, m)*
5 6 α β	108.0 142.5 59.2 200.9	7.55 (1H, dd, <i>J</i> =8.0, 1.7) 4.13 (1H, q, <i>J</i> =7.5)	108.2 122.1 54.4 43.8	6.64 (1H, dd, <i>J</i> = 8.0, 1.7) 2.85 (1H, m) 2.38 (1H, dd, <i>J</i> =13.5, 8.9), 2.72 (1H, dd, <i>J</i> =13.5, 4.9) 1.35 (1H, ddq, <i>J</i> =14.9, 7.5, 7.5)	108.2 122.1 62.3 39.6	6.63 (1H, dd, <i>J</i> =7.5, 1.7) 2.55(1H, m)* 2.64 (1H, m) 2.53 (1H, m)* 1.40 (1H, m)
5 6 α β	108.0 142.5 59.2 200.9	7.55 (1H, dd, <i>J</i> =8.0, 1.7) 4.13 (1H, q, <i>J</i> =7.5)	108.2 122.1 54.4 43.8 30.2	6.64 (1H, dd, <i>J</i> = 8.0, 1.7) 2.85 (1H, m) 2.38 (1H, dd, <i>J</i> =13.5, 8.9), 2.72 (1H, dd, <i>J</i> =13.5, 4.9) 1.35 (1H, ddq, <i>J</i> =14.9, 7.5, 7.5) 1.51 (1H, m)	108.2 122.1 62.3 39.6 25.5	6.63 (1H, dd, <i>J</i> =7.5, 1.7) 2.55(1H, m)* 2.64 (1H, m) 2.53 (1H, m)* 1.40 (1H, m) 1.47 (1H, m)
5 6 α β α-1' α-2'	108.0 142.5 59.2 200.9	7.55 (1H, dd, <i>J</i> =8.0, 1.7) 4.13 (1H, q, <i>J</i> =7.5) 1.28 (3H, d, <i>J</i> =7.5,)	108.2 122.1 54.4 43.8 30.2	6.64 (1H, dd, <i>J</i> = 8.0, 1.7) 2.85 (1H, m) 2.38 (1H, dd, <i>J</i> =13.5, 8.9), 2.72 (1H, dd, <i>J</i> =13.5, 4.9) 1.35 (1H, ddq, <i>J</i> =14.9, 7.5, 7.5) 1.51 (1H, m)	108.2 122.1 62.3 39.6 25.5	6.63 (1H, dd, <i>J</i> =7.5, 1.7 2.55(1H, m)* 2.64 (1H, m) 2.53 (1H, m)* 1.40 (1H, m) 1.47 (1H, m) 0.93 (3H, t, <i>J</i> =7.5)

a and c: Assignments may be interchanged in each vertical column.

^{*}overlapped in each vertical column

Table 5. ¹H-NMR and ¹³C-NMR Data of Tryptamines

(CDCl₂)δ

	5-MeO-MIPT		5-MeO-D	IPT	5-MeO-	5-MeO-AMT	
	¹³ C	1 H	¹³ C	1 H	¹³ C	¹ H	
1a	131.5		131.4		131.6		
2	122.3	7.00 (1H, br.s)	122.1	7.00 (1H, br. d, <i>J</i> =1.7)	123.3	7.02 (1H, br,d, <i>J</i> =1.7)	
3	114.5		115.1		113.5		
3a	128.0		128.1		128.1		
4	100.9	7.06 (1H, d, <i>J</i> =2.3)	101.0	7.08 (1H, d, <i>J</i> =2.9)	101.0	7.05 (1H, d, <i>J</i> =2.3)	
5	153.9		153.9		153.9		
6	112.1	6.85 (1H, dd, <i>J</i> =8.6, 2.3)	112.0	6.85 (1H, dd, <i>J</i> =8.6, 2.9)	112.1	6.87 (1H, dd, <i>J</i> =8.6, 2.3)	
7	111.8	7.24 (1H, d, <i>J</i> =8.6)	111.7	7.24 (1H. d, <i>J</i> =8.6)	111.8	7.25 (1H, d, <i>J</i> =8.6)	
α	54.1	2.73 (2H, m)	28.2	2.72 (2H, m)	47.2	3.29 (1H, m)	
α-1'					23.8	1.18 (3H, d, <i>J</i> =6.3)	
β	24.2	2.90 (2H, m)	46.5	2.83 (2H, m)	36.0	2.64 (1H, dd, <i>J</i> =14.3, 8.6)	
						2.85 (1H, dd, <i>J</i> =14.3, 5.2)	
N-1'	53.6	2.94 (1H, septet, <i>J</i> =6.9)	49.0	3.12 (2H, septet, <i>J</i> =6.3)			
N-2'	18.0	1.06 (6H, d, <i>J</i> =6.9)	20.8	1.08 (12H, d, <i>J</i> =6.3)			
N-1"	37.1	2.36 (3H, s)					
5-OCH ₃	56.0	3.86 (3H, s)	55.9	3.86 (3H, s)	56.0	3.87 (3H, s)	
	5-MeO-DI	PT ¹ H	5-MeO-D.	ALT ¹ H	5-MeO-	DMT ¹ H	
1		П		п		П	
1a	131.4	(00 (111 1)	127.9	7.00(111.1.1.2.2)	131.5	(00.111.1 1.7.2.2)	
2	122.2	6.98 (1H, br. s)	122.3	7.00(1H, d, <i>J</i> =2.3)	122.3	6.98 1H, br. d, <i>J</i> =2.3)	
3	114.5		114.2		113.9		
3a	127.6	7.02 (111 1 1 2 2)	131.4	7.06(111.1.1.2.6)	127.8	7.02 (111. 1. 1. 2.2)	
4	100.8	7.03 (1H, d, <i>J</i> =2.3)	100.8	7.06(1H, d, <i>J</i> =2.6)	100.8	7.03 (1H, d, <i>J</i> =2.3)	
5	153.8	(04/111 11 1 0 (2 2)	153.8	7.27 (111 1 1.0.6)	153.9	C 0.4 (111 1 1 1 1 0 C 2 2	
6	111.8	6.84 (1H, dd, <i>J</i> =8.6, 2.3)	111.8	7.27 (1H, d, <i>J</i> =8.6)	112.1	6.84 (1H, br. dd, <i>J</i> =8.6, 2.3	
7	112.0	7.21 (1H. d, <i>J</i> =8.6)	112.1	6.87 (1H, dd, <i>J</i> =8.6, 2.3)	111.8	7.22 (1H, d, <i>J</i> =8.6)	
α	54.6	2.78 (2H, m)	53.7	2.84 (2H, m)	60.1	2.64 (2H, m)	
β	22.9	2.87 (2H, m)	22.8	2.94 (2H, m)	23.7	2.91 (2H, m)	
N-1'	56.2	2.50 (4H, m)	56.9	3.29 (4H, d, <i>J</i> =6.6)	45.4	2.35 (6H, s)	
N-2'	20.2	1.52 (4H, br. septet, <i>J</i> =8.6)	135.6	5.97 (ddt, <i>J</i> =17.2,10.3, 6.6)			
N-3'	12.0	0.89 (6H, br. t, <i>J</i> =7.4)	122.3	5.20 (2H, d-like, <i>J</i> =10.3)			
				5.27 (2H, d-like, <i>J</i> =17.2)			
5-OCH ₃	55.9	3.85 (3H, s)	55.9	3.88 (3H, s)	56.0	3.85 (3H, s)	

a: Assignments may be interchanged in each vertical column

Table 6. 1H-NMR and 13C-NMR Data (δ Value) of Piperazines

	$TFMPP^a$		$MBZP^b$		3TMP ^a	
	¹³ C	1 H	¹³ C	1 H	¹³ C	1 H
2, 6 ^d	51.3	3.18 (4H, br.s)	53.5	2.38 (4H, br. s)	54.1	2.48 (4H, br.s)
3, 5 ^d	48.7	3.05 (4H, br.s)	55.5	2.28 (4H, br. s)	46.0	2.91 (4H, t, <i>J</i> =5.4)
N-CH ₂ -			63.3	3.33 (2H, s)	57.6	3.73 (2H, s)
N-CH ₃			44.9	2.08 (2H, s)		
1'	151.8		139.4			
2'	112.2 (q, <i>J</i> =4.8) °	7.09 (1H, br.s)	129.2	7.33 (1H, d, <i>J</i> =8.0)	126.1	6.93 (1H, br.d, <i>J</i> =3.4)
3'	131.4 (q, <i>J</i> =31.2) °		128.5	7.18 (1H, br. t, J=8.0)	141.4	
4'	115.9 (q, <i>J</i> =3.6) ^c	7.06(1H, d, <i>J</i> =8.0)	127.2	7.10 (1H, t, <i>J</i> =7.4)	126.4	6.96 (1H, br.dd, <i>J</i> =5.2, 3.4
5'	129.5	7.32 (1H, t, <i>J</i> =8.0)	=3'	=3'	124.9	7.25 (1H, br.d, <i>J</i> =5.2)
6'	118.8	7.04(1H, br.dd, <i>J</i> =8.0, 2.3)	=2'	=2'		
CF_3	124.3 (q, <i>J</i> =272) °					

a: in CDCl₃, b: in C₆D₆, c: Coupling of C-F

d: Assignments may be interchanged in each vertical column.

NMRスペクトルで直接観察できない元素を持つ化合物には有力な根拠となった. EI-GC/MSのEI-MSスペクトルでTable 7に示すように、通常のイオン化電圧70 eVでは親イオンが確認できないか非常に弱いことが多かったが、窒素の

α位またはβ位で開裂することが多く推定構造をよく支持 していた.

新規検出薬物のプロファイルと傾向 2C-T-21, すなわち 2,5-Dimethoxy-4-(2-fluoroethylthio)- phenethylamineと称しな

^{*} in CD₃OD

Table 7. EI- MS Data of New Uncontrolled Drugs

Table 7.	EI- MS Data of New Offcontrolled Drugs
Name	MS (<i>m/z</i> , %)
5-MeO-DALT	270 (M ⁺ , 2), 160 (8), 174 (3), 110 (100), 96 (1)
5-MeO-AMT	204 (M ⁺ , 3), 161 (100), 44 (48)
5-MeO-DMT	218 (M ⁺ , 6), 160 (5), 58 (100)
5-MeO-MIPT	246 (M ⁺ , 4), 174 (4), 159 (6), 86 (100)
5-MeO-DIPT	274 (M ⁺ , 0.5), 174 (4), 159 (22), 114 (100), 100 (2)
5-MeO-DPT	274 (M ⁺ , 0.2), 174 (5), 160 (7), 114 (100)
BZP	176 (M ⁺ , 22), 134 (73), 91 (100)
MBZP	190 (M ⁺ , 57), 119 (44), 91 (100)
METHYLONE	207 (M ⁺ , 0.2), 176 (0.5), 58 (100)
MBDB	178 (4), 135 (8), 72 (100)
4FMP	152 ([M-1] ⁺ , 2), 109 (30), 44 (100)
4FMP-NOH	167 (41), 149 (26), 134 (38), 109 (100)
BDB	193 (M ⁺ , 2), 136 (24), 58 (100)
3TMP	182 (M ⁺ , 42), 140 (46), 97 (96), 85 (35), 56 (100)
TFMPP	230 (M ⁺ , 29), 188 (100), 172 (13), 159 (4), 145 (14)
2C-C	215 (M ⁺ , 15), 186 (100), 171 (36)
2C-E	209 (M ⁺ , 19), 180 (100), 165 (50)

Table 8. Composition of Cocktail drugs

	No. of Products		
2-AI	TMA-2	5-MeO-DIPT	1
2C-I	3TMP		1
2C-I	5-MeO-DIPT		1
2C-I	2C-C		1
3CPP	5-MeO-DPT		2
3CPP	5-MeO-DIPT	5-MeO-DMT	1
3CPP	4FMP	5-MeO-AMT	1
3CPP	4MPP		1
3CPP	5-MeO-DIPT		1
4FMP	5-MeO-DIPT		1
4FMP	4FMP-NOH		2
5-MeO-AMT	5-MeO-DIPT		3
AMT	1,4-BD		1
BDB	5-MeO-DIPT	TMA-6	1
BZP	TFMPP		2
MBZP	5-MeO-MIPT		1
MBZP	5-MeO-DIPT		2
MBZP	5-MeO-DIPT	5-MeO-MIPT	1
METHYLONE	5-MeO-MIPT		1
TMA-2	5-MeO-DIPT		5

がら実際は2C-T-2、5-MeO-AMTは4FMP及び4FMP-NOHの混合物、同じくBDBとラベルされながら5-MeO-DIPT及びTMA-6と合わせて3成分の混合物、また、2本同時に搬入された同一外観を呈する製品で含有成分が異なるなど、表示は正確でないことがよくあり、含有薬物は試験してみないとわからない。最近の傾向として、いわゆるカクテルドラッグとされる2~3個の薬物を含有したものが頻繁に見られるようになった。Table 8に示したように20成分が30製品に様々な組み合わせで混合されていた。表示も正確でない現状からみて、いい加減な混合が行われている可能性があり、思わぬ作用を引き起こす危険が予想される。

BZP及びTFMPPは我々が検出した後の平成15年10月18 日以降,5-MeO-DIPT及びAMTも平成17年4月17日以降麻薬 として規制された.BZPについては今回の調査以前にも検出されていたが、麻薬規制後はBZP及びTMFPPともに検出されなくなった.それ以前にも脱法ドラッグから麻薬となった4-Bromo-2,5-dimethoxy phenethylamine (2C-B)なども含め、麻薬類は検出されていない.さらに、たびたび検出されていた覚せい剤原料であるephedrine類1)も最近は15年度1回目の調査で検出されたPPAを最後に以後検出されていない。平成17年度4月1日から東京都では東京都薬物の濫用防止に関する条例を施行し、これに基づき知事指定薬物を制定6)しての取締り強化に乗り出した。薬物が規制されることによりその流通が阻止され、乱用防止が進むものと期待されている。しかしながら、インターネットなどを見る限り、次々新しい薬物が使用される事態はまだ続くと思われ、「検査してみないとわからない」状況があることから、今後も構造解析の効率化を図るなど努力をしていきたい.

まとめ

東京都では平成8年以来脱法ドラッグの試買調査を行っている。平成15及び16年度に引き続き試買調査した結果計100検体から31種のケミカル系薬物を検出した。このうち21種は東京都としてはじめて検出した薬物である。新しく発見した薬物は標準品の入手が困難なものが多い。主として、NMRデータやLC/PDA法によるUVスペクトルから構造を推定し、ESI-LC/MS法による分子量の確認などを行って同定した。最近、2、3成分を同時に含む製品が多くなり、今回20通りの組み合わせで、30製品が見出された。表示が不正確な現状も明らかになり、健康被害も予測される。製品が未規制の段階で都内の販売店やネットに出回っていたBZPやTFMPPなども、麻薬に指定され規制されるようになると検出されなくなり、規制の効果が出ている。東京都薬物濫用防止条例に基づく知事指定薬物を指定しての取締りが開始されたことは、薬物規制上意義がある。

文 献

- 1) 宮武ノリヱ, 三宅啓文, 長嶋真知子, 他: YAKUGAKU ZASSHI, **124**(6), 333-339, 2004.
- 2) 奥本千代美,塩田寛子,瀬戸隆子,他:東京都健 安研セ年報,**54**,84-87,2003.
- 高橋美佐子,三宅啓文,長嶋真知子,他:東京都 健安研セ年報,54,84-87,2003.
- 4) 長嶋真知子,瀬戸隆子,高橋美佐子,他:東京都 健安研セ年報,**55**,67-71,2004.
- 5) 高橋美佐子,鈴木 仁,長嶋真知子,他:東京都 健安研セ年報,**56**,65-68,2005.
- 6) 長嶋真知子,瀬戸隆子,高橋美佐子,他:東京都 健安研セ年報,56,59-64,2005.
- 7) http://designer-drugs.com/pte/12.162.180.114/dcd/che mistry/fluoroamphetamine.html