

Table 1-4 カチノン系化合物の異性体の GC-MS 及び LC-PDA-MS 測定結果 4

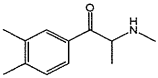
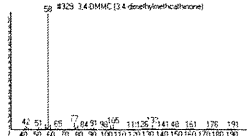
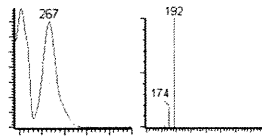
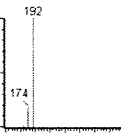
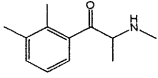
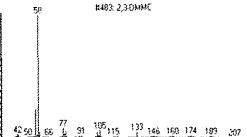
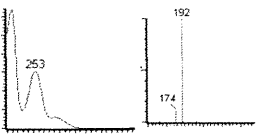
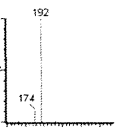
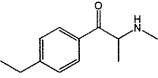
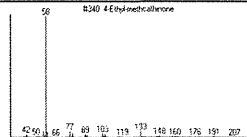
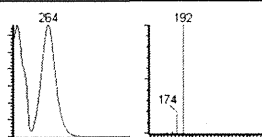
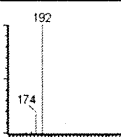
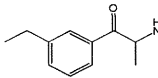
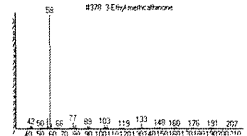
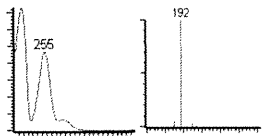
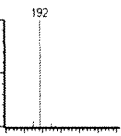
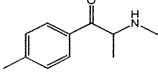
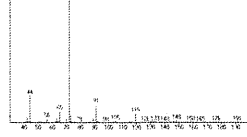
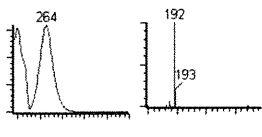
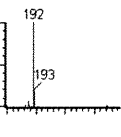
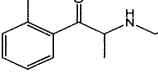
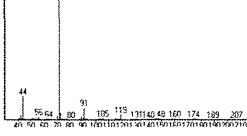
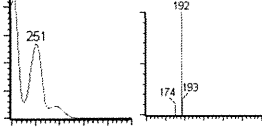
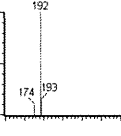
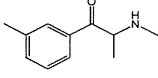
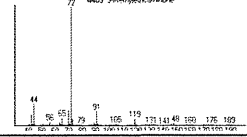
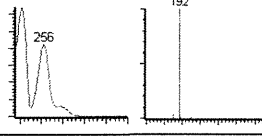
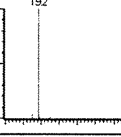
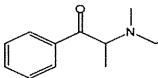
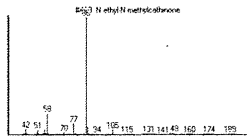
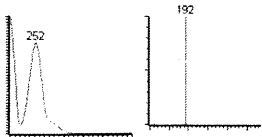
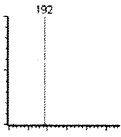
組成式	精密質量	化合物名	構造式	GC-MS保持時間	マススペクトル	EI フラグメントイオン	LC-MS保持時間	UVスペクトル	マススペクトル	識別
C12H17NO	191.13101	3,4-Dimethylmethcathinone		17.96		58(100), 77(5), 56(5), 133(4), 105(4), 79(3), 103(3), 42(3)	13.74			・GC, LC保持時間 ・GC-MS, LC-PDAスペクトル
		2,3-Dimethylmethcathinone		16.63		58(100), 56(22), 77(7), 105(5), 133(4), 103(4), 79(4)	12.9			
		4-Ethylmethcathinone		17.21		58(100), 56(5), 133(5), 77(5), 79(3), 103(3)	14.31			
		3-Ethylmethcathinone		16.49		58(100), 56(9), 77(5), 133(4), 59(4), 79(3), 103(3), 105(3), 42(3)	14.67			
		4-Methylethcathinone,		16.3		72(100), 44(21), 91(14), 65(9), 119(7)	10.5			
		2-Methylethcathinone		15.13		72(100), 44(19), 91(10), 65(6), 73(5), 119(4), 42(3), 70(3)	10.24			
		3-Methyl ethcathinone		15.91		72(100), 44(17), 70(11), 91(11), 42(8), 65(6), 119(5)	10.93			
		N-Ethyl-N-methylcathinone		14.79		86(100), 58(17), 77(9), 87(6), 56(4), 42(4), 51(4)	6.4			

Table 1-5 カチノン系化合物の異性体の GC-MS 及び LC-PDA-MS 測定結果 5

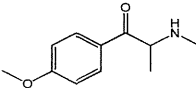
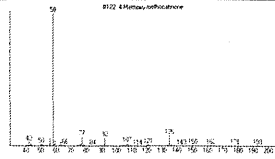
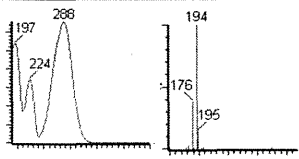
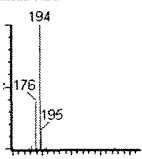
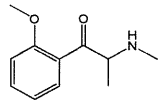
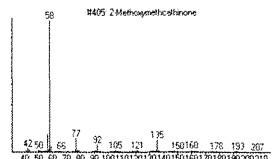
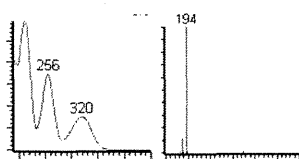
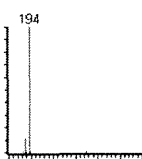
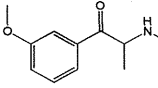
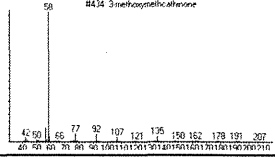
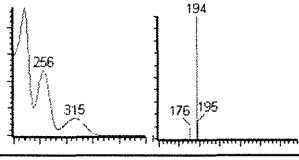
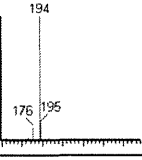
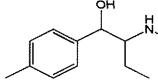

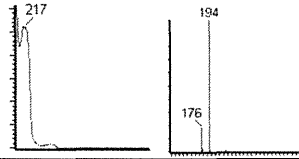
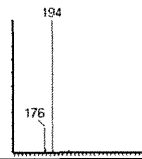
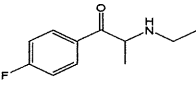
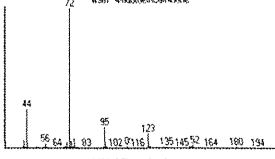
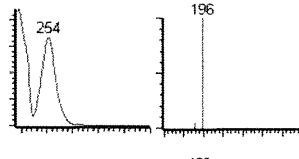
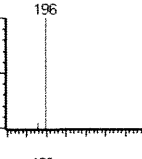
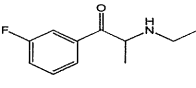
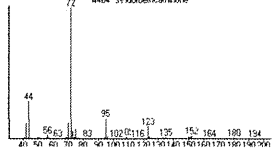
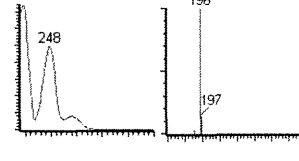
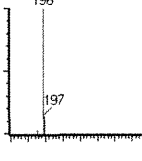
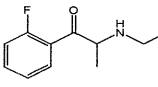
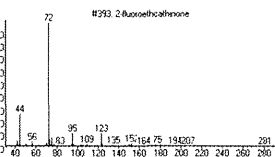
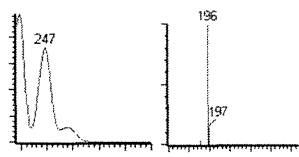
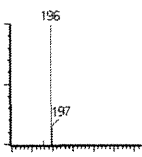
組成式	精密質量	化合物名	構造式	GC-MS保持時間	マススペクトル	EI フラグメントイオン	LC-MS保持時間	UVスペクトル	マススペクトル	識別
C11H15NO2	193.11028	4-Methoxy methcathinone, (Methedrone)		18.58		58(100), 135(7), 77(6), 92(6), 56(5), 64(4), 42(3)	7.12			・GC, LC保持時間 ・4-と2-, 3-位の異性 体のUVスペクトル異
		2-Methoxy methcathinone		16.75		58(100), 56(13), 77(10), 135(8), 92(5), 59(4)	7.4			
		3-Methoxy methcathinone		17.58		58(100), 56(10), 77(6), 92(5), 59(3), 64(3), 135(3)	7.3			
		4-Methylbuphedrine		17.24		72(100), 91(11), 105(8), 42(6), 77(6), 57(5), 70(5)	11.6			
C11H14FNO	195.10594	4-Fluoroethcathinone		13.17		72(100), 44(27), 95(14), 123(10), 75(6), 42(5), 73(5), 70(4)	6.9			・GC, LC保持時間 ・4-と2-, 3-位の異性 体のUVスペクトル異
		3-Fluoroethcathinone		13		72(100), 44(28), 95(15), 70(12), 42(11), 123(8), 75(7)	6.68			
		2-Fluoroethcathinone		12.84		72(100), 44(25), 123(10), 95(10), 75(6), 73(5), 42(4), 56(3)	5.86			

Table 1-6 カチノン系化合物の異性体の GC-MS 及び LC-PDA-MS 測定結果 6

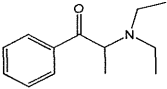
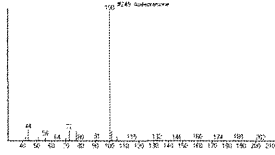
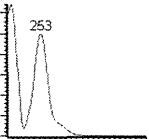
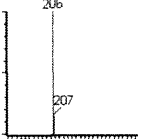
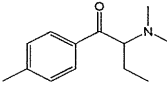
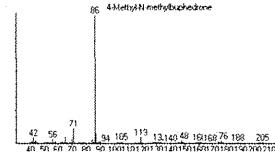
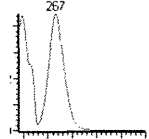
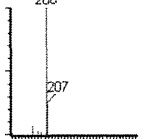
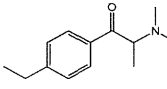
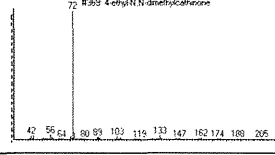
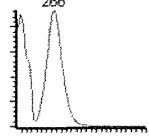
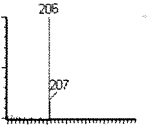
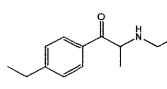
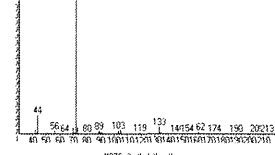
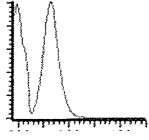
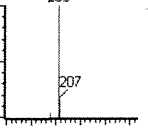
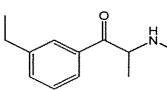
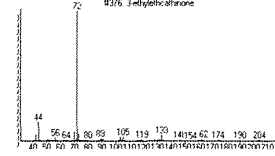
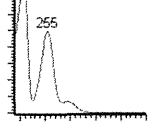
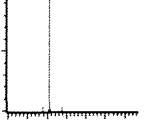
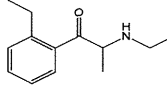
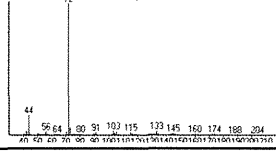
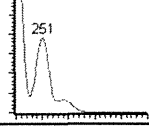
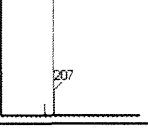
組成式	精密質量	化合物名	構造式	GC-MS保持時間	マススペクトル	EI フラグメントイオン	LC-MS保持時間	UVスペクトル	マススペクトル	識別
C13H19NO	205.14666	N,N-Diethylcathinone (Amfepramone)		16.42		100(100), 44(8), 72(8), 77(7), 105(3), 56(3)	7.75			・GC, LC保持時間 ・GC-MS, LC-PDA-MS ベクトル
		4-Methyl- α - dimethylaminobutyrophenone		17.56		86(100), 71(11), 91(8), 87(7), 119(5), 65(4), 42(4)	13.17			
		4-Ethyl-N,N-dimethylcathinone		18.19		72(100), 73(5), 77(3), 56(3), 42(3), 70(3), 133(3), 44(2)	15.42			
		4-Ethylethcathinone		18.61		72(100), 44(13), 133(5), 73(5), 70(4), 77(4), 42(3), 79(3), 103(3), 105(2)	16.6			・GC, LC保持時間 ・4-と2-, 3-位の異性 体のUVスペクトル異
		3-Ethylethcathinone		17.87		72(100), 44(14), 70(7), 73(5), 42(5), 77(4), 133(4)	16.78			
		2-Ethylethcathinone		16.73		72(100), 44(14), 73(5), 77(5), 79(3), 103(2), 133(2), 42(2), 70(2)	15.75			

Table 1-7 カチノン系化合物の異性体の GC-MS 及び LC-PDA-MS 測定結果 7

組成式	精密質量	化合物名	構造式	GC-MS保持時間	マススペクトル	EI フラグメントイオン	LC-MS保持時間	UVスペクトル	マススペクトル	識別
C13H19NO	205.14666	3,4-Dimethylethcathinone		19.23		72(100), 44(13), 70(6), 133(5), 77(5), 73(5), 105(4), 42(4)	16.22			•GC, (LC)保持時間
		2,4-Dimethylethcathinone		17.59		72(100), 44(20), 77(8), 105(6), 79(5), 133(5), 103(5), 73(4)	16.2			
		4-Methyl- α -ethylaminobutienone		17.98		86(100), 91(10), 58(8), 87(6), 65(5), 119(5)	14.4			

Table 1-8 カチノン系化合物の異性体の GC-MS 及び LC-PDA-MS 測定結果 8

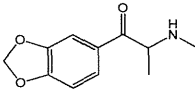
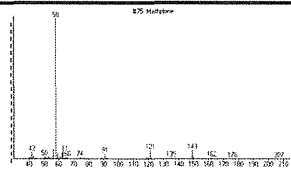
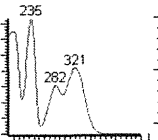
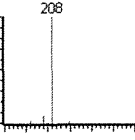
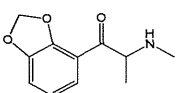
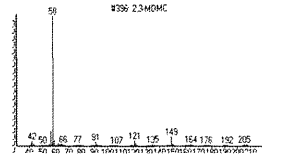
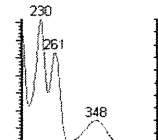
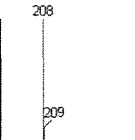
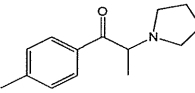
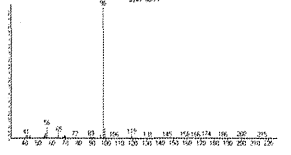
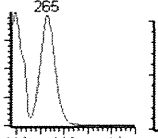
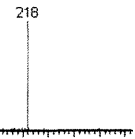
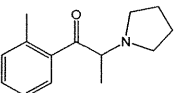
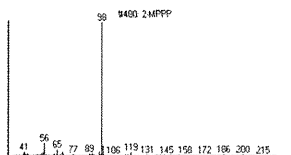
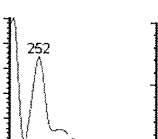
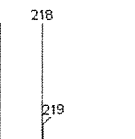
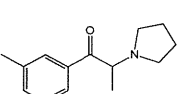
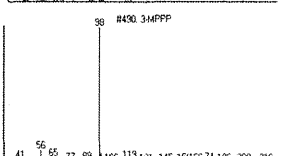
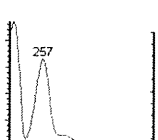

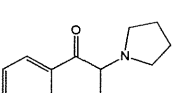
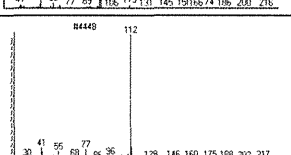
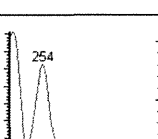
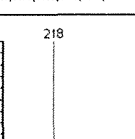
組成式	精密質量	化合物名	構造式	GC-MS保持時間	マススペクトル	EI フラグメントイオン	LC-MS保持時間	UVスペクトル	マススペクトル	識別
C11H13NO3	207.08954	3,4-methylenedioxy methcathinone (Methylone)		20.71		58(100), 63(9), 65(9), 56(6), 148(6), 120(6), 42(5)	5.1			<ul style="list-style-type: none"> •GC, LC保持時間 •UVスペクトル異なる
		2,3-Methylenedioxy methcathinone		19.55		58(100), 56(11), 65(7), 149(7), 63(5), 121(4), 59(4), 42(3)	6.13			
C14H19NO	217.14666	4-MePPP (4-Methyl- α -pyrrolidinopropiophenone)		21.67		98(100), 56(9), 99(8), 91(5), 65(4), 69(3), 119(3)	12.1			<ul style="list-style-type: none"> •GC, LC保持時間 •4-と2-, 3-位の異性体のUVスペクトル異
		2-MePPP (2-Methyl- α -pyrrolidinopropiophenone)		20.35		98(100), 56(9), 99(7), 91(6), 65(4), 55(3)	11.7			
		3-MePPP (3-Methyl- α -pyrrolidinopropiophenone)		21.00		98(100), 56(9), 99(7), 91(6), 65(4), 55(3), 69(2)	12.4			
		α -Pyrrolidinobutiophenone (α -PBP)		20.39		112(100), 113(9), 41(9), 77(8), 70(6), 55(6), 42(6), 110(4), 105(4)	9.8			

Table 1-9 カチノン系化合物の異性体の GC-MS 及び LC-PDA-MS 測定結果 9

組成式	精密質量	化合物名	構造式	GC-MS保持時間	マススペクトル	EI フラグメントイオン	LC-MS保持時間	UVスペクトル	マススペクトル	識別
C12H15NO3	221.10519	3,4-methylenedioxy ethcathinone (bk-MDEA, Ethylone)		21.85		72(100), 44(16), 70(9), 149(8), 42(7), 65(6), 121(5)	6.7			<ul style="list-style-type: none"> GC, LC保持時間 GC-MSスペクトル
		3,4-Methylenedioxy ethcathinone (bk-MBDB, Buthylone)		22.12		72(100), 70(7), 149(6), 57(6), 121(5), 65(5), 42(4)	8.3			
		bk-MDDMA		21.43		72(100), 149(4), 65(3), 63(3), 42(3), 56(3)	6.02			
C15H21NO	231.16231	α -Pyrrolidinopentiophenone (α -Pyrrolidinovalerophenone)		22.01		126(100), 127(9), 77(6), 105(3), 97(3),84(3)	14.5			<ul style="list-style-type: none"> GC, LC保持時間 4-と2-, 3-位の異性体のUVスペクトル異
		4-Methyl- α -pyrrolidinobutyrophenone		23.12		112(100), 113(8), 91(6), 70(4), 119(3), 41(3), 55(3)	15.47			
		3-Methyl- α -pyrrolidinobutyrophenone		22.52		112(100), 113(8), 91(6), 70(4), 55(3), 65(3), 110(3), 41(3), 119(2)	15.9			
		2-Methyl- α -pyrrolidinobutyrophenone		21.95		112(100), 113(8), 91(5), 70(4), 110(3), 55(3), 65(3), 41(2)	15.2			

Table 1-10 カチノン系化合物の異性体の GC-MS 及び LC-PDA-MS 測定結果 10

組成式	精密質量	化合物名	構造式	GC-MS保持時間	マススペクトル	EIフラグメントイオン	LC-MS保持時間	UVスペクトル	マススペクトル	識別
C13H17NO3	235.12084	bk-DMBDB		22.85		86(100), 71(8), 149(5), 121(3), 65(3), 42(3)	9.04			・GC, LC保持時間 ・GC-MSスペクトル
		Eutylone, bk-EBDB		23.23		86(100), 149(8), 58(7), 87(6), 121(5), 65(4), 41(3), 63(3), 178(3)	10			
		pentylone, bk-MBDP		24.08		86(100), 44(13), 149(6), 84(6), 65(5), 121(5), 42(4)	12.7			・GC, LC保持時間 ・UVスペクトル異なる
		2,3-pentylone isomer		22.81		86(100), 84(26), 44(12), 42(10), 65(8), 149(7), 87(6), 164(5)	13.96			
C16H21NO3	275.15214	3,4-Methylenedioxy pyrovalerone		33.9		126(100), 127(9), 149(4), 55(3), 65(3), 96(2)	16.5			・GC保持時間 ・UVスペクトル異なる (本条件ではLCはピークが重なる)
		2,3-Methylenedioxy pyrovalerone		30.63		126(100), 127(9), 14(3), 65(3), 96(2), 55(2), 97(2)	16.5			
C19H23NO	281.17796	Naphyrone		41.84		126(100), 127(17), 155(3), 210(3), 96(2), 55(2)	23.9			・GC, LC保持時間 ・UVスペクトル異なる
		Naphyrone 1-naphtyl isomer		40.23		126(100), 127(18), 96(2), 55(2), 155(2), 42(2)	23.4			

分担研究課題:違法ドラッグ製品の分析法の開発,成分分析,分析標準品の調製

分担研究者:花尻(木倉)瑠理 国立医薬品食品衛生研究所生薬部 室長

—包括指定により指定薬物として規制されるカチノン類の分析—

研究協力者:津村ゆかり 近畿厚生局麻薬取締部神戸分室 鑑定官

研究要旨:薬事法の指定薬物として包括指定されているカチノン類の分析法を検討した。包括指定の構造に該当する物質(麻薬及び向精神薬を含む)66物質の標準品を用いてGC-MS(EI)及びLC-PDAのデータを取得した。合成カンナビノイド等の保持時間の長い物質も同時にスクリーニングできるGC-MS条件で、検討した全ての位置異性体どうしの分離が可能であった。また、文献値を入手した18物質も併せて、質量分析における開裂パターンから予測されるフラグメントイオンの出現状況を確認した結果、2-メトキシメカチノン以外は全て当該イオンが確認できた。カチノン類のトリフルオロアセチル誘導体については、データを採取した41物質すべてについて、予測通りのフラグメントイオンが確認できた。LC-PDAにおいては、ベンゼン環上の置換基が同じ場合に紫外吸収スペクトルが類似する傾向が認められた。この性質は位置異性体の識別に有用であることが示された。

研究協力者

近藤 勝 関東信越厚生局麻薬取締部 鑑定官

A. 研究目的

次々に新たな構造の物質が出回る違法ドラッグに対処するため、薬事法の指定薬物制度において、特定の構造を持つ多数の化合物を同時に規制する「包括指定」が実施されている。第一次として2013年2月20日にナフトイルインドール骨格を持つ合成カンナビノイドが、第二次として同年12月13日にカチノン類が対象となった。

指定薬物の分析においては、多くの場合、ガスクロマトグラフ質量分析計の電子イオン化モード(GC-MS(EI))によるスクリーニングが行われる。その際、マススペクトルのライブラリ検索及び標準品との対照によって、該当物質であるか否かの絞り込みが行われる。しかしながら包括指定の物質は、標準品が販売されていないもの及びマススペクトルが未知のものが大多数を占めるため、得ら

れたデータから構造を推定して判断する必要がある。

包括指定第一次分の合成カンナビノイドはMS(EI)において明瞭な特徴のあるスペクトルを与える¹⁾ため、比較的該当物質の絞り込みが容易である。それに対して第二次分のカチノン類はMS(EI)で得られるスペクトルの特徴が乏しく、絞り込みが容易でない。指定薬物に該当する疑いがある物質が検出され、当該標準品が入手できない場合は、NMR測定やその前処理、標準品の合成といった時間と費用を要する作業を行うことになる。従って、通常の鑑定に用いる分析機器のみを用いてできる限り確実に構造を推定できることが望ましい。

包括指定のカチノン類を構造式により配列したマップを表1に示した。包括指定の範囲の構造を持つ化合物は504存在し、このうち2014年3月現在8物質が麻薬、2物質が向精神薬であるため、指定薬物に該当するのは494物質である。化

学的な性質を論じる際には、法律上の規制とは無関係に 504 物質を検討するのが合理的と考えられる。

厚生労働省医薬食品局監視指導・麻薬対策課長通知「指定薬物の測定結果等について」²⁾において、これらカチノン類のうち 70 物質の GC-MS 等による測定データが示されている。その測定条件は、カチノン類等と合成カンナビノイドとで異なっている。いわゆる「脱法ハーブ」はカチノン類と合成カンナビノイドの双方を含有する場合があります。多数の検体を効率よくスクリーニングするためには、幅広い物質の有無を比較的短い時間で判定できる条件が有用である。

著者らは包括指定の構造に該当するカチノン類 66 物質の標準品を入手し、合成カンナビノイドも対象とする条件を用いて GC-MS(EI)及びフォトダイオードアレイ検出器付き高速液体クロマトグラフ (LC-PDA) による分析法を検討した。GC-MS(EI)においては、1級アミン及び2級アミンであるカチノン類 41 物質のトリフルオロアセチル (TFA)誘導体のデータも取得した。また、これらの測定で得られたマススペクトル及び紫外吸収スペクトルを解析して各々の化学構造との関連性を吟味し、標準品を入手できない物質のデータを推定する方法を検討した。これらの結果を報告する。

B. 研究方法

1. カチノン類標準品

カチノン類の標準品は表 2 に示す 66 物質を用いた。この表の中で「記号」は表 1 における位置 (数字及びアルファベットで表した座標)を示す。Cayman Chemical 社 (米国ミシガン州 Ann Arbor 市)の品番を記載したものはその製品を実験に使用したことを表し、記載していないものは厚生労働省から供与された鑑識用標準品を使用した。なお、MOPPP は *p*-トルエンスルホン酸塩であり、その他はすべて塩酸塩である。

2. 試薬

無水トリフルオロ酢酸:和光純薬工業(株) ガスクロマトグラフ用

保持指標測定用 *n*-アルカン溶液:Restek C7-C33 100-200 μ g/mL ヘキサン溶液

メタノール, アセトニトリル, 蒸留水:HPLC 用
酢酸エチル, 無機試薬:試薬特級

3. 試料液の調製方法

GC-MS 用 (遊離塩基):各物質のメタノール溶液 (1 mg/mL) 15 μ L を窒素気流で乾固し、水 1mL 及びアンモニア水 1 滴を加えて酢酸エチル 0.3mL で抽出し、炭酸カリウムで脱水した。

GC-MS 用 (TFA 誘導体):各物質のメタノール溶液 (1 mg/mL) 10 μ L を窒素気流で乾固し、酢酸エチル 100 μ L 及び無水トリフルオロ酢酸 100 μ L を加えて 55 $^{\circ}$ C にて 15 分間加熱した。再び窒素気流で乾固し、残渣に酢酸エチル 200 μ L を加えて溶解した。

LC-PDA 用:各物質のメタノール溶液 (50 μ g/mL)を用いた。

4. ガスクロマトグラフィー質量分析条件

<条件1>

装置:(株)島津製作所 GCMS-QP2010 Plus

カラム:Agilent 社 DB-5MS (30 m \times 0.25 mm i.d., 膜厚 0.25 μ m)

キャリアガス:ヘリウム 45.6 cm/sec

カラム温度:60 $^{\circ}$ C (2 min hold) - 10 $^{\circ}$ C/min - 320 $^{\circ}$ C

(10 min hold), イオン源温度:200 $^{\circ}$ C, 注入口温度:

200 $^{\circ}$ C, 注入方法:スプリット (20:1), 注入量:

1 μ L

<条件2>

装置:Agilent 社 7890A + 日本電子(株) Jms-Q1000GC Mk II

カラム:Agilent 社 HP-5MS (30 m \times 0.25 mm i.d., 膜厚 0.25 μ m)

キャリアガス:ヘリウム 1.0 mL/min

カラム温度:60 $^{\circ}$ C (1 min hold) - 10 $^{\circ}$ C/min -

150 $^{\circ}$ C (3min hold) - 10 $^{\circ}$ C/min - 300 $^{\circ}$ C (12 min

hold), 注入口温度:250 $^{\circ}$ C

この他の条件は1に同じ。

5. 高速液体クロマトグラフィー条件

<条件1>

装置: Agilent 社 Infinity 1260

カラム: Waters 社 Acquity UPLC HSS T3 (1.8 μ m, 2.1mmI.D. \times 100mm) + Acquity UPLC HSS T3 VanGuard Pre-column (1.8 μ m, 2.1mmI.D. \times 5mm)

移動相: A 5mM KH₂PO₄ (pH3.5), B MeCN

プログラム: A:B = 90:10 (1 min hold) - 80:20 (16 min) - 26:74 (34 min, 16 min hold)

PDA 波長範囲: 190 - 400 nm (モニター波長 210 nm), データ取得幅: 2 nm, 流速: 0.35 mL/min, カラム温度: 40 $^{\circ}$ C, 注入量: 1 μ L

<条件2>

移動相: A 20mM リン酸塩緩衝液 (pH 3.0), B MeCN, A:B = 95:5 (アイソクラティック)

流速: 0.3 mL/min

この他の条件は1に同じ.

6. マススペクトルデータの収集

標準品が入手できなかった下記の 18 物質について, 文献または既存のライブラリからマススペクトルを収集して参照した. なお, 物質名は基本的に元の資料の表記に従った.

< Wiley Designer Drugs ライブラリ³⁾より>

05k

N-Ethyl-N-methyl-1-(3,4-Methylenedioxyphenyl)-2-amino-1-propanone

06d

2-Diethylamino-1-(4-methylphenyl)propan-1-one

06i

2-Diethylamino-1-(3-methoxyphenyl)propan-1-one

06j

2-Diethylamino-1-(4-methoxyphenyl)-1-propanone

06k

N,N-Diethyl-1-(3,4-methylenedioxyphenyl)-2-amino-1-propanone

13a 2-Diethylamino-1-phenylbutan-1-one

20a 2-Diethylaminovalerophenone

< 島津ライブラリ⁴⁾より>

01k Desmethylnethylone (bk-MDA)

08k bk-BDB

< Westphal らの⁵⁾論文より>

04m N,N-Dimethyl-2-fluorocathinone

06m N,N-Diethyl-2-fluorocathinone

04n N,N-Dimethyl-3-fluorocathinone

06n N,N-Diethyl-3-fluorocathinone

04o N,N-Dimethyl-4-fluorocathinone

06o N,N-Diethyl-4-fluorocathinone

< 課長通知²⁾より>

17d 4-Methyl- α -ethylaminopentiophenone

21d Pyrovalerone

21o 4F- α -PVP

C. 研究結果

1. GC における保持時間

カチノン類の遊離塩基の保持時間を表 3 に示した. ベンゼン環上の位置異性体の関係にある物質の中で GC-MS における保持時間が最も接近していた 3F- α -PPP と 4F- α -PPP の分離状況を図 1 に示した. TFA 誘導体の保持時間を表 4 に示した. なお, 表 3 及び表 4 とも, 条件 1 における各物質の保持指標を併せて示した.

2. マススペクトル (EI モード)

すべての包括指定カチノン類の遊離塩基について, 予想されるフラグメントイオンを表 5 に示した. 一部のカチノン類の TFA 誘導体について予想されるフラグメントイオンを表 6 に示した. いずれについても, 予想と実測データの適合状況を記号等で記載した. TFA 誘導体についてはマススペクトルを図 2 に示した.

3. LC における保持時間

カチノン類の保持時間を表 7 に示した.

4. 紫外吸収スペクトル

カチノン類の紫外吸収スペクトルを, スペクトルパターンが類似しているものごとにまとめて図 3 に示した.

D. 考察

1. GCにおける保持時間

本研究においては、指定薬物を幅広く対象とする条件を用いた。例えば指定薬物である合成カンナビノイドの中で特に保持時間が長い JWH-081 N-(5-hydroxypentyl)metabolite は、条件1においては保持時間 34.40 分、条件2においては 42.17 分、課長通知の条件(汎用)⁶⁾においては 58.25 分、同⁶⁾(合成カンナビノイド用)においては 26.60 分である。

カチン類はGCにおける保持時間が比較的短く、分析時間を短縮すると分離が不十分になる懸念がある。特に、ベンゼン環の異なる位置が置換した構造の異性体どうしは、通常 GC-MS や LC-MS におけるマススペクトルも酷似しており、クロマトグラム上の分離が不良な場合識別が困難になる。今回対象とした物質の中で保持時間が最も接近していたのは 3F- α -PPP と 4F- α -PPP であるが、これらは図 1 に示した通り良好に分離した。今回対象とした物質では、位置異性体の分離に問題があるものは見られなかった。その他の組み合わせでは分離が不十分なものがあつたが、これらはマススペクトルが異なるため識別可能である。

なお、条件1は市販の GC-MS 用データベース⁴⁾の分析条件とほぼ同じ(注入方法は異なる)であり、同データベースを併せて利用することができる。

2. マススペクトル(EI モード)

カチン類のフラグメントイオンとしては、表 5 の添付図に示した Fr1(最大)、Fr2、Fr3 の3つが主に予想される。これらを一覧にすると、表 5 の通り縦方向または横方向に同じフラグメントイオンが出現し、鑑定試験で得られた未知物質のマススペクトルがこれらのイオンを含まないか確認することにより簡便な篩分けができる可能性がある。予想フラグメントと実測データの一致を検討した結果、Fr1 はすべての物質で最も強度の大きいフラグメントであり、Fr2 もすべてにおいて出現した。

Fr3 も 2-メキシメトカチン以外はすべて出現した。このことから、マススペクトルから包括カチン類を完全にスクリーニングできるとは言えないものの、かなり有力な手がかりになると考えられた。

カチン類の TFA 誘導体のフラグメントイオンとしては、表 6 の添付図に示した Fr1、Fr2、Fr3 の3つが主に予想される。これも遊離塩基と同様の一覧にすると、表 6 の通り規則性のあるものとなり、構造推定の一助となると考えられた。TFA 誘導体に関しては 2-メキシメトカチンも予想通りのフラグメントイオンが観察され、多くの物質で分子イオンピークも出現した。

カチン類の遊離塩基は Fr1 の強度が際立って大きいのが、TFA 誘導体の場合は物質によって最大強度を示すフラグメントイオンは異なっていた。また、Fr1~Fr3 以外に、 m/z 110、140、154 のイオンがアミン部分の構造に対応して(表の横方向に並んで)観測された。これらの中で、メチルアミノ基を持つカチン類が与える m/z 110 のイオン及びエチルアミノ基を持つカチン類が与える m/z 140 のイオンについては、Zaitsev らが転移を伴う生成機構を推定している⁷⁾。

3. LCにおける保持時間

本研究においては、LC についても指定薬物を幅広く対象とする条件1を用いた。この条件において特に溶出が遅い指定薬物 CB-13 の保持時間は 48.6 分である。この方法によって、ハーブ製品等の含有薬物の種類が不明な場合も一斉スクリーニングを実施できるが、保持時間の短いカチン類に関しては分離が不十分であつた。そのような物質については条件2で再度分析することで良好な分離が得られると考えられた。

4. 紫外外部吸収スペクトル

カチン類の紫外外部吸収スペクトルは、ベンゼン環またはメチレンジオキシ環の構造ごとに特徴的であり、この部分が同じもの(マップの中で縦方向に並ぶもの)はスペクトルパターンが類似していた。前述の通り、ベンゼン環上の置換基の位置異性体はマススペクトルが類似しており、標準

品がない物質については置換位置の推定が困難である。これに対して紫外外部吸収スペクトルは置換位置ごとにスペクトルが共通している。ベンゼン環またはメチレンジオキシ環部分の構造ごとに1物質でもデータベースライブラリに収められていれば、その他の部分が異なる未知のカチノン類の構造を推定しやすくなると考えられる。

包括指定のカチノン類は、置換基の結合部位が2位, 3位, 4位のいずれであっても規制対象であるため、結合位置を特定せずに「指定薬物である」とする判定も容認されると考えられる。しかし実際の鑑定では標準品と照合して同定するため、置換基の結合部位を特定して標準品を購入または合成する必要がある。NMR測定を行えば置換基の位置は高い確度で推定できるが、NMR装置を保有する鑑定試験室はわずかである。またNMR測定を実施するためには、ある程度以上の量の高純度試料を得る必要があり、混合物・微量の場合には困難が伴う。このような検体について、紫外外部吸収スペクトルは特に有用性が高いと考えられる。

E. 結論

第二次包括指定のカチノン類の鑑定に役立てるため、66物質の実測データに加え、18物質の文献データを収集して総合的な検討を行った。その結果、標準品が入手できていないカチノン類についてもかなり構造を推定できると考えられた。ただしクロロ置換体、ヨード置換体のように全くデータが得られていない構造のものもあり、今後もデータの収集が必要である。また、飛行時間型質量分析計等の高分解能質量分析計を用いて分子式から絞り込みを行う方法も有効と考えられる。

F. 参考文献

- 1) 花尻(木倉)瑠理:平成24年度厚生労働科学特別研究補助金報告書「違法ドラッグに関する分析情報の収集及び危害影響予測に関する研究」中「合成カンナビノイド包括規制範囲の評価と包括範囲化合物の分析法について」(2013)
- 2) 平成26年1月27日付け厚生労働省医薬食品局監視指導・麻薬対策課長通知 薬食監麻発0127第15号「指定薬物の測定結果等について」(2014)
- 3) Wiley, “Mass Spectra of Designer Drugs 2008” (2008).
- 4) 島津製作所「GC/MS 法薬毒物データベース Ver1.1」(2013)
- 5) Westphal, F., Junge, T., *Forensic Sci. Int.*, **223**, 97-105 (2012).
- 6) 平成25年5月28日付け厚生労働省医薬食品局監視指導・麻薬対策課長通知 薬食監麻発0528第1号「指定薬物の測定結果等について」(2013)
- 7) Zaitso, K., Katagi, M., Kamata, H. T., Miki, A., Tsuchihashi, H., *Forensic Toxicol.*, **26**(2), 45-51 (2008).

G. 研究発表

1. 論文発表
なし
2. 学会発表
津村ゆかり:麻薬取締官・麻薬取締員による指定薬物取締り, 日本薬学会第134年会, 熊本(2014.3).

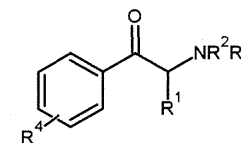
H. 知的所有権の取得状況

なし

表1 第二次包括指定カチノン類マップ

(麻):麻薬, (向):向精神薬, (既):平成25年(2013年)12月13日以前から個別に指定されていた物質

数字はCayman社の標準品の品番を示す。



R ¹	NR ² R ³	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o	p	q	r	s	t	u	v	w	x		
		R ⁴																									
		H		CH ₃			C ₂ H ₅			OCH ₃			methylenedioxy		F			Cl			Br			I			
		2-	3-	4-	2-	3-	4-	2-	3-	4-	3,4-	2,3-	2-	3-	4-	2-	3-	4-	2-	3-	4-	2-	3-	4-	2-	3-	4-
01	NH ₂	(麻)カチノン			4-メチルカチノン 9000940																						
02	NHCH ₃	(麻)メトカチノン	11223	11224	(麻)4-メチルメトカチノン	9001081	9001082	(既)4-エチルメトカチノン	9001186	9001187	(既)4-メトキシメトカチノン	(麻)メチロン	9001133	9001135	(既)3-フルオロメトカチノン	(既)4-フルオロメトカチノン						14035	(既)4-プロモメトカチノン				
03	NHC ₂ H ₅	(麻)エトカチノン	11221	11222	(既)4-メチルエトカチノン	11199	11198	4-エチルエトカチノン 11197																			
04	N(CH ₃) ₂	N,N-ジメチルカチノン 9001144						11207			(既)4-オキシ-N,N-ジメチルカチノン	(麻)bk-MDEA (エチロン)															
05	N(CH ₃)C ₂ H ₅	11604																									
06	N(C ₂ H ₅) ₂	(向)アンフェブラモン																									
07	pyrrolidinyl	α-PPP 10445	11484	11485	(既)テスエチルピロバレン						MOPPP 10449	(既)MDPPP				14447											4F-α-PPP 14448
08	NH ₂	α-アミナゾプロフェノン																									
09	NHCH ₃	(既)ブフェドロン		12001	(既)4-メチルブフェドロン																						
10	NHC ₂ H ₅	(既)N-エチルブフェドロン			11489																						
11	N(CH ₃) ₂				(既)4-メチル-N-メチルブフェドロン																						
12	N(CH ₃)C ₂ H ₅																										
13	N(C ₂ H ₅) ₂																										
14	pyrrolidinyl	(既)α-PBP	9001188	9001189	4-Me-α-PBP 9001190																						
15	NH ₂																										
16	NHCH ₃	(既)ベンテドロン																									
17	NHC ₂ H ₅	14280			4-メチル-α-エチルピロバレン																						
18	N(CH ₃) ₂																										
19	N(CH ₃)C ₂ H ₅																										
20	N(C ₂ H ₅) ₂																										
21	pyrrolidinyl	(麻)α-PVP			(向)ピロバレン							(既)4-MeO-α-PVP	(麻)MDPV	9001051													4F-α-PVP 15166

表2 実験に用いたカチノン類

記号	名称	販売名、別名等	Cayman品番	分類
01a	カチノン	Cathinone		麻薬
01d	4-メチルカチノン	4-Methylcathinone, nor-Mephedrone	9000940	新規
02a	メカチノン	Methcathinone		麻薬
02b	2-メチルメカチノン	2-Methylmethcathinone	11223	新規
02c	3-メチルメカチノン	3-Methylmethcathinone	11224	新規
02d	4-メチルメカチノン	4-Methylmethcathinone, Mephedrone		麻薬
02e	2-エチルメカチノン	2-Ethylmethcathinone	9001081	新規
02f	3-エチルメカチノン	3-Ethylmethcathinone	9001082	新規
02g	4-エチルメカチノン	4-Ethylmethcathinone	9001078	既存
02h	2-メキシメカチノン	2-Methoxymethcathinone	9001186	新規
02i	3-メキシメカチノン	3-Methoxymethcathinone	9001187	新規
02j	4-メキシメカチノン	4-Methoxymethcathinone, Methedrone	10529	既存
02k	メチロン	Methylone		麻薬
02l	2,3-MDMC	2,3-Methylenedioxy-methcathinone	9001133	新規
02m	2-フルオロメカチノン	2-Fluoromethcathinone, 2-FMC	9001135	新規
02n	3-フルオロメカチノン	3-Fluoromethcathinone, 3-FMC	10730	既存
02o	4-フルオロメカチノン	4-Fluoromethcathinone, 4-FMC	10859	既存
02t	3-ブロモメカチノン	3-Bromomethcathinone	14035	新規
02u	4-ブロモメカチノン	4-Bromomethcathinone, Brepheдрone	12089	既存
03a	エトカチノン	Ethcathinone		麻薬
03b	2-メチルエトカチノン	2-Methylethcathinone	11221	新規
03c	3-メチルエトカチノン	3-Methylethcathinone	11222	新規
03d	4-メチルエトカチノン	4-Methylethcathinone	9001069	既存
03e	2-エチルエトカチノン	2-Ethylethcathinone	11199	新規
03f	3-エチルエトカチノン	3-Ethylethcathinone	11198	新規
03g	4-エチルエトカチノン	4-Ethylethcathinone	11197	新規
03k	bk-MDEA	3,4-Methylenedioxy-N-ethylcathinone, Ethylone	9001123	麻薬
03m	2-フルオロエトカチノン	2-Fluoroethcathinone	11229	新規
03n	3-フルオロエトカチノン	3-Fluoroethcathinone	11230	新規
03o	4-フルオロエトカチノン	4-Fluoroethcathinone	11231	新規
04a	N,N-ジメチルカチノン	N,N-Dimethylcathinone	9001144	新規
04g	4-エチル-N,N-ジメチルカチノン	4-Ethyl-N,N-dimethylcathinone	11207	新規
04j	4-メキシ-N,N-ジメチルカチノン	4-Methoxy-N,N-dimethylcathinone, N-Methylmethedrone	11666	既存
04k	bk-MDDMA	Dimethylone	9001124	既存
05a	N-エチル-N-メチルカチノン	N-ethyl-N-Methylcathinone	11604	新規
06a	アンフェプラモン	N,N-Diethylcathinone, Amfepramone		向精神薬
07a	α -PPP	α -Pyrrolidinopropiophenone	10445	新規
07b	2-Me- α -PPP	2-Methyl- α -pyrrolidinopropiophenone	11484	新規
07c	3-Me- α -PPP	3-Methyl- α -pyrrolidinopropiophenone	11485	新規
07d	デスエチルピロバレロン	4-Methyl- α -pyrrolidinopropiophenone, 4-MePPP	10446	既存
07j	MOPPP	4-Methoxy- α -pyrrolidinopropiophenone	10449	新規
07k	MDPPP	3,4-Methylenedioxy- α -Pyrrolidinopropiophenone	10439	既存
07n	3F- α -PPP	3-Fluoro- α -pyrrolidinopropiophenone	14447	新規
07o	4F- α -PPP	4-fluoro- α -pyrrolidinopropiophenone	14448	新規
09a	ブフェドロン	Buphedrone	11283	既存
09c	3-メチルブフェドロン	3-Methylbuphedrone	12001	新規
09d	4-メチルブフェドロン	4-Methylbuphedrone	11486	既存
09k	bk-MBDB	β -keto-N-Methylbenzodioxolylbutanamine, Butylone	10393	既存
10a	N-エチルブフェドロン	N-Ethylbuphedrone, NEB, α -Ethylaminobutiophenone	11665	既存
10d	4-メチル-N-エチルブフェドロン	4-Methyl- α -ethylaminobutiophenone	11489	新規
10k	ユーチロン	Eutylone, bk-EBDB, β -keto-Ethylbenzodioxolylbutanamine	9001103	新規
11d	4-メチル-N-メチルブフェドロン	4-Methyl-N-methylbuphedrone	11667	既存
11k	bk-DMBDB	bk-DMBDB, Dibutylone	9001125	新規
14a	α -PBP	α -Pyrrolidinobutiophenone	9001195	既存
14b	2-Me- α -PBP	2-Methyl- α -pyrrolidinobutiophenone	9001188	新規
14c	3-Me- α -PBP	3-Methyl- α -Pyrrolidinobutiophenone	9001189	新規
14d	4-Me- α -PBP	4-Methyl- α -pyrrolidinobutiophenone	9001190	新規
14k	MDPBP	3,4-Methylenedioxy- α -Pyrrolidinobutiophenone	10437	既存
16a	ペンテドロン	Penthedrone	11011	既存
16k	ペンチロン	Pentylone	9000746	既存
16l	ペンチロン 2,3-異性体	2,3-Pentylone Isomer	11463	新規
17a	α -エチルアミノバレロフェノン	α -Ethylaminopentiophenone	14280	新規
21a	α -PVP	α -Pyrrolidinovalerophenone, α -Pyrrolidinopentiophenone	9001083	麻薬
21j	4-MeO- α -PVP	4-Methoxy- α -pyrrolidinopentiophenone	14097	既存
21k	MDPV	3,4-Methylenedioxy Pyrovalerone		麻薬
21l	2,3-MDPV	2,3-Methylenedioxy Pyrovalerone	9001051	新規

表3 カチノン類の保持時間(GC-MS)

記号	名称	分類	条件1 保持時間 (min)	条件1 保持指標	条件2 保持時間 (min:sec)	(参考) 課長通知* 保持時間 (min)
02m	2-フルオロメトカチノン	新規	10.38	1307	09:33	11.27
01a	カチノン	麻薬	10.44	1312	09:35	11.13
02n	3-フルオロメトカチノン	既存	10.52	1317	09:44	11.46
02o	4-フルオロメトカチノン	既存	10.61	1324	09:49	11.57
02a	メトカチノン	麻薬	10.81	1339	09:58	11.94
03m	2-フルオロエトカチノン	新規	11.18	1366	10:21	12.76
03n	3-フルオロエトカチノン	新規	11.30	1375	10:29	12.97
04a	N,N-ジメチルカチノン	新規	11.37	1379	10:32	13.01
03o	4-フルオロエトカチノン	新規	11.40	1381	10:34	13.07
08a	α -アミノブチロフェン	新規				13.30
02b	2-メチルメトカチノン	新規	11.59	1396	10:55	13.47
03a	エトカチノン	麻薬	11.61	1397	10:55	13.46
09a	ブフェドロン	既存	11.75	1408	11:05	13.71
01d	4-メチルカチノン	新規	12.08	1433	11:22	14.03
02c	3-メチルメトカチノン	新規	12.15	1439	11:36	14.41
05a	N-エチル-N-メチルカチノン	新規	12.27	1448	11:40	14.72
03b	2-メチルエトカチノン	新規	12.31	1451	11:48	14.89
02d	4-メチルメトカチノン	麻薬	12.42	1459	11:51	14.84
10a	N-エチルブフェドロン	既存	12.45	1462	12:02	15.09
02e	2-エチルメトカチノン	新規	12.47	1464	12:02	15.15
16a	ペンテドロン	既存	12.83	1491	12:37	15.73
03c	3-メチルエトカチノン	新規	12.88	1495	12:39	15.86
06a	アンフェプラモン	向精神薬	13.00	1505		16.17
09c	3-メチルブフェドロン	新規	13.00	1505	12:51	16.17
03e	2-エチルエトカチノン	新規	13.14	1516	13:11	16.48
03d	4-メチルエトカチノン	既存	13.15	1517	13:11	16.31
02f	3-エチルメトカチノン	新規	13.22	1523	13:14	16.43
09d	4-メチルブフェドロン	既存	13.29	1529	13:24	16.55
02h	2-メトキシメトカチノン	新規	13.39	1537	13:40	16.70
17a	α -エチルアミノバレロフェン	新規	13.45	1542	13:39	17.00
02g	4-エチルメトカチノン	既存	13.63	1557	13:57	17.11
11d	4-メチル-N-メチルブフェドロン	既存	13.70	1563	14:07	17.49
02i	3-メトキシメトカチノン	新規	13.79	1570	14:13	17.34
03f	3-エチルエトカチノン	新規	13.89	1578	14:24	17.80
10d	4-メチル-N-エチルブフェドロン	新規	13.93	1581	14:25	17.86
04g	4-エチル-N,N-ジメチルカチノン	新規	14.10	1595	14:38	18.07
02t	3-プロモメトカチノン	新規	14.10	1595	14:40	17.88
07n	3F- α -PPP	新規	14.19	1603	14:49	18.47
07o	4F- α -PPP	新規	14.26	1608	14:53	18.31
02u	4-プロモメトカチノン	既存	14.29	1611	14:57	18.13
03g	4-エチルエトカチノン	新規	14.30	1612	14:59	18.48
02j	4-メトキシメトカチノン	既存	14.48	1628	15:21	18.58
07a	α -PPP	新規	14.56	1634	15:21	18.83
04j	4-メトキシ-N,N-ジメチルカチノン	既存	14.92	1666	15:58	19.51
02l	2,3-MDMC	新規	14.93	1667	16:00	19.49
17d	4-メチル- α -エチルアミノバレロフェン	新規				19.66
07b	2-Me- α -PPP	新規	15.23	1692	16:22	20.26
14a	α -PBP	既存	15.28	1697	16:28	20.33
02k	メチロン	麻薬	15.49	1716	16:39	20.42

表3 カチン類の保持時間(GC-MS)(続き)

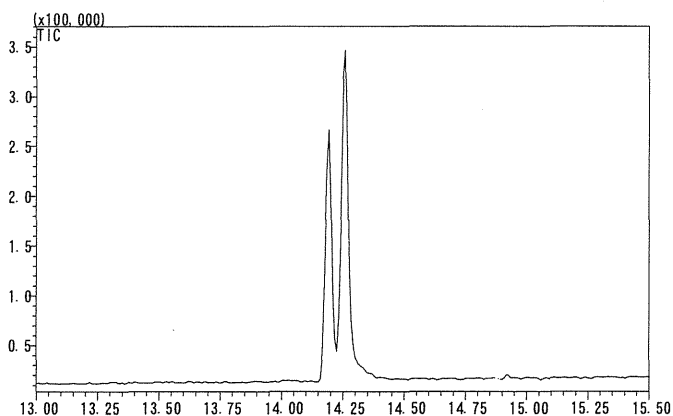
記号	名称	分類	条件1 保持時間 (min)	条件1 保持指標	条件2 保持時間 (min:sec)	(参考) 課長通知* 保持時間 (min)
07c	3-Me- α -PPP	新規	15.62	1728	16:51	20.92
04k	bk-MDDMA	既存	15.92	1755	17:18	21.32
14b	2-Me- α -PBP	新規	15.92	1755	17:19	21.70
07d	デスエチルピロバレロン	既存	15.96	1758	17:20	21.49
21o	4F- α -PVP	新規				21.51
03k	bk-MDEA	麻薬	16.11	1772	17:35	21.75
21a	α -PVP	麻薬	16.13	1774	17:37	22.03
09k	bk-MBDB	既存	16.26	1786	17:45	22.08
14c	3-Me- α -PBP	新規	16.27	1787	17:43	22.27
16l	ペンチロン 2,3-異性体	新規	16.47	1805	18:02	22.55
11k	bk-DMBDB	新規	16.59	1817	18:07	22.73
14d	4-Me- α -PBP	新規	16.61	1819	18:07	22.87
10k	ユーチロン	新規	16.79	1836	18:22	23.14
16k	ペンチロン	既存	17.14	1869	18:48	23.83
21d	ピロバレロン	向精神薬				24.66
07j	MOPPP	新規	17.76	1930	19:28	25.17
07k	MDPPP	既存	18.68	2024	20:33	27.80
21j	4-MeO- α -PVP	既存	19.07	2065	20:58	29.80
14k	MDPBP	既存	19.26	2084	21:12	30.24
21l	2,3-MDPV	新規	19.29	2087	21:15	30.82
21k	MDPV	麻薬	19.95	2159	21:56	34.00

*厚生労働省医薬食品局監視指導・麻薬対策課長通知(平成26年1月27日)の分析条件

HP-1MS(30 m x 0.25 mm i.d., 膜厚 0.25 μ m, Agilent 社製), He, 0.7 mL/min

80°C(1 min hold) - 5°C/min - 190°C(15 min hold) - 10°C/min - 310°C(5min hold)

図1 3F- α -PPPと4F- α -PPPのGC-MS(条件1)における分離状況(トータルイオンクロマトグラム)



3F- α -PPP 14.19分, 4F- α -PPP 14.26分

表4 カチノン類のTFA誘導体の保持時間(GC-MS)

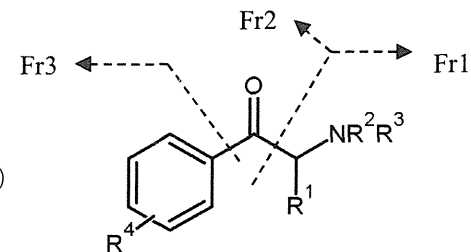
記号	名 称	分類	条件1 保持時間 (min)	条件1 保持指標	条件2 保持時間 (min:sec)
01a	カチノン	麻薬	11.88	1418	11:16
02o	4-フルオロメカチノン	既存	11.97	1425	11:20
02n	3-フルオロメカチノン	既存	12.03	1430	11:27
02a	メカチノン	麻薬	12.29	1450	11:48
02m	2-フルオロメカチノン	新規	12.44	1462	12:04
03o	4-フルオロエトカチノン	新規	12.93	1499	12:52
03n	3-フルオロエトカチノン	新規	12.98	1504	13:01
09a	ブフェドロン	既存	13.01	1506	12:57
03m	2-フルオロエトカチノン	新規	13.20	1521	13:24
02b	2-メチルメカチノン	新規	13.23	1524	13:27
03a	エトカチノン	麻薬	13.26	1526	13:29
02c	3-メチルメカチノン	新規	13.29	1529	13:29
01d	4-メチルカチノン	新規	13.29	1529	13:33
02d	4-メチルメカチノン	麻薬	13.67	1560	14:04
10a	N-エチルブフェドロン	既存	13.78	1569	14:19
16a	ペンテドロン	既存	13.92	1581	14:32
09c	3-メチルブフェドロン	新規	13.95	1583	14:34
02e	2-エチルメカチノン	新規	14.04	1590	14:49
03b	2-メチルエトカチノン	新規	14.15	1600	15:00
03c	3-メチルエトカチノン	新規	14.19	1603	15:00
02f	3-エチルメカチノン	新規	14.23	1607	15:02
09d	4-メチルブフェドロン	既存	14.34	1616	15:08
03d	4-メチルエトカチノン	既存	14.55	1634	15:30
02h	2-メキシメカチノン	新規	14.55	1634	15:36
17a	α -エチルアミノバレロフェノン	新規	14.62	1640	15:39
02i	3-メキシメカチノン	新規	14.69	1646	15:43
02g	4-エチルメカチノン	既存	14.73	1649	15:43
03e	2-エチルエトカチノン	新規	14.88	1662	16:06
10d	4-メチル-N-エチルブフェドロン	新規	15.05	1677	16:12
03f	3-エチルエトカチノン	新規	15.08	1680	16:18
02t	3-プロモメカチノン	新規	15.28	1698	16:33
02u	4-プロモメカチノン	既存	15.38	1707	16:36
02j	4-メキシメカチノン	既存	15.51	1718	16:50
03g	4-エチルエトカチノン	新規	15.57	1724	16:55
02l	2,3-MDMC	新規	16.10	1771	17:40
02k	メチロン	麻薬	16.51	1810	18:06
09k	bk-MBDB	既存	17.10	1866	18:48
03k	bk-MDEA	麻薬	17.29	1884	19:03
16l	ペンチロン 2,3-異性体	新規	17.37	1891	19:13
10k	ユーチロン	新規	17.72	1926	19:33
16k	ペンチロン	既存	17.85	1940	19:41

表5 カチノン類のマススペクトル(EI)における推定フラグメント及び実測値との一致状況

推定される3つのフラグメントの整数質量を Fr1 (太字), Fr2, Fr3 の順に各欄に示す。

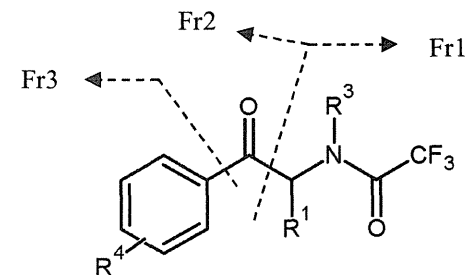
◎:すべての異性体に当てはまることを確認, ○:3-異性体と4-異性体のみ確認(メチレンジオキシの場合は3,4-異性体)

△:4-異性体のみ確認, ×:例外あり(2-メキシメカチンは m/z 107 が観測されない。)



		a	b - d	e - g	h - j	k, l	m - o	p - r	s - u	v - x	
		R ⁴									
R ¹	NR ² R ³	H	CH ₃	C ₂ H ₅	OCH ₃	methylenedioxy	F	Cl	Br	I	
01-07	CH ₃	NH ₂	◎ 44, 105, 77	△ 44, 119, 91	44, 133, 105	44, 135, 107	○ 44, 149, 121	44, 123, 95	44, 139, 111	44, 183, 155	44, 231, 203
		NHCH ₃	◎ 58, 105, 77	◎ 58, 119, 91	◎ 58, 133, 105	× 58, 135, 107	◎ 58, 149, 121	◎ 58, 123, 95	58, 139, 111	○ 58, 183, 155	58, 231, 203
		NHC ₂ H ₅	◎ 72, 105, 77	◎ 72, 119, 91	◎ 72, 133, 105	72, 135, 107	○ 72, 149, 121	◎ 72, 123, 95	72, 139, 111	72, 183, 155	72, 231, 203
		N(CH ₃) ₂	◎ 72, 105, 77	72, 119, 91	△ 72, 133, 105	△ 72, 135, 107	○ 72, 149, 121	◎ 72, 123, 95	72, 139, 111	72, 183, 155	72, 231, 203
		N(CH ₃)C ₂ H ₅	◎ 86, 105, 77	86, 119, 91	86, 133, 105	86, 135, 107	○ 86, 149, 121	86, 123, 95	86, 139, 111	86, 183, 155	86, 231, 203
		N(C ₂ H ₅) ₂	◎ 100, 105, 77	△ 100, 119, 91	100, 133, 105	○ 100, 135, 107	○ 100, 149, 121	◎ 100, 123, 95	100, 139, 111	100, 183, 155	100, 231, 203
		pyrrolidinyl	◎ 98, 105, 77	◎ 98, 119, 91	98, 133, 105	△ 98, 135, 107	○ 98, 149, 121	○ 98, 123, 95	98, 139, 111	98, 183, 155	98, 231, 203
08-14	C ₂ H ₅	NH ₂	◎ 58, 105, 77	58, 119, 91	58, 133, 105	58, 135, 107	○ 58, 149, 121	58, 123, 95	58, 139, 111	58, 183, 155	58, 231, 203
		NHCH ₃	◎ 72, 105, 77	○ 72, 119, 91	72, 133, 105	72, 135, 107	○ 72, 149, 121	72, 123, 95	72, 139, 111	72, 183, 155	72, 231, 203
		NHC ₂ H ₅	◎ 86, 105, 77	△ 86, 119, 91	86, 133, 105	86, 135, 107	○ 86, 149, 121	86, 123, 95	86, 139, 111	86, 183, 155	86, 231, 203
		N(CH ₃) ₂	86, 105, 77	△ 86, 119, 91	86, 133, 105	86, 135, 107	○ 86, 149, 121	86, 123, 95	86, 139, 111	86, 183, 155	86, 231, 203
		N(CH ₃)C ₂ H ₅	100, 105, 77	100, 119, 91	100, 133, 105	100, 135, 107	100, 149, 121	100, 123, 95	100, 139, 111	100, 183, 155	100, 231, 203
		N(C ₂ H ₅) ₂	◎ 114, 105, 77	114, 119, 91	114, 133, 105	114, 135, 107	114, 149, 121	114, 123, 95	114, 139, 111	114, 183, 155	114, 231, 203
		pyrrolidinyl	◎ 112, 105, 77	◎ 112, 119, 91	112, 133, 105	112, 135, 107	○ 112, 149, 121	112, 123, 95	112, 139, 111	112, 183, 155	112, 231, 203
15-21	C ₃ H ₇	NH ₂	72, 105, 77	72, 119, 91	72, 133, 105	72, 135, 107	72, 149, 121	72, 123, 95	72, 139, 111	72, 183, 155	72, 231, 203
		NHCH ₃	◎ 86, 105, 77	86, 119, 91	86, 133, 105	86, 135, 107	◎ 86, 149, 121	86, 123, 95	86, 139, 111	86, 183, 155	86, 231, 203
		NHC ₂ H ₅	◎ 100, 105, 77	△ 100, 119, 91	100, 133, 105	100, 135, 107	100, 149, 121	100, 123, 95	100, 139, 111	100, 183, 155	100, 231, 203
		N(CH ₃) ₂	100, 105, 77	100, 119, 91	100, 133, 105	100, 135, 107	100, 149, 121	100, 123, 95	100, 139, 111	100, 183, 155	100, 231, 203
		N(CH ₃)C ₂ H ₅	114, 105, 77	114, 119, 91	114, 133, 105	114, 135, 107	114, 149, 121	114, 123, 95	114, 139, 111	114, 183, 155	114, 231, 203
		N(C ₂ H ₅) ₂	◎ 128, 105, 77	128, 119, 91	128, 133, 105	128, 135, 107	128, 149, 121	128, 123, 95	128, 139, 111	128, 183, 155	128, 231, 203
		pyrrolidinyl	◎ 126, 105, 77	△ 126, 119, 91	126, 133, 105	△ 126, 135, 107	◎ 126, 149, 121	△ 126, 123, 95	126, 139, 111	126, 183, 155	126, 231, 203

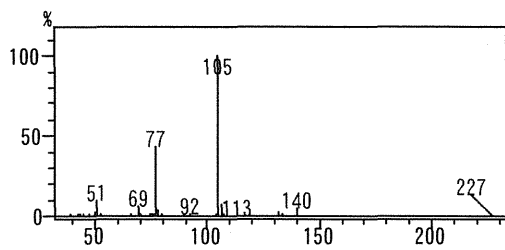
表6 カチノン類のTFA誘導体のマススペクトル(EI)における推定フラグメント及び実測値との一致状況
 推定される3つのフラグメントの整数質量をFr1(1段目), Fr2(2段目左), Fr3(2段目右)の順に各欄に示す。
 同じ行の物質がFr1~Fr3以外の共通のフラグメントを与えるものについてはその整数質量を3段目に示した。
 二重枠:実測データとの一致を確認したもの。*:強度が小さかったもの。



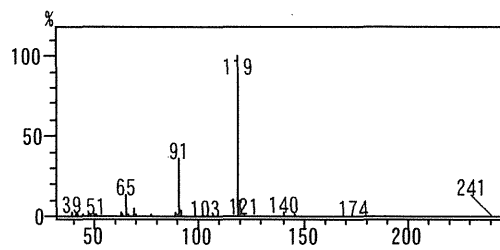
		a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o	s	t	u
		R ⁴																	
		H	CH3			C2H5			OCH3			methylenedioxy		F			Br		
R ¹	R ³		2-	3-	4-	2-	3-	4-	2-	3-	4-	3,4-	2,3-	2-	3-	4-	2-	3-	4-
01	H	140	140	140	140*	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140
		105, 77	119, 91	119, 91	119, 91	133, 105	133, 105	133, 105	135, 107	135, 107	135, 107	149, 121	149, 121	123, 95	123, 95	123, 95	183, 155	183, 155	183, 155
02	CH3	154	154	154	154	154	154	154	154	154	154	154	154	154	154	154	154	154	154
		105, 77	119, 91	119, 91	119, 91	133, 105	133, 105	133, 105	135, 107*	135, 107	135, 107	149, 121	149, 121	123, 95	123, 95	123, 95	183, 155	183, 155	183, 155
		110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110
03	C2H5	168	168	168	168	168	168	168	168	168	168	168	168	168	168	168	168	168	168
		105, 77	119, 91	119, 91	119, 91	133, 105	133, 105	133, 105	135, 107	135, 107	135, 107	149, 121	149, 121	123, 95	123, 95	123, 95	183, 155	183, 155	183, 155
		140	140	140	140	140	140	140				140		140	140	140			
08	H	154	154	154	154	154	154	154	154	154	154	154	154	154	154	154	154	154	154
		105, 77	119, 91	119, 91	119, 91	133, 105	133, 105	133, 105	135, 107	135, 107	135, 107	149, 121	149, 121	123, 95	123, 95	123, 95	183, 155	183, 155	183, 155
09	CH3	168	168	168	168	168	168	168	168	168	168	168	168	168	168	168	168	168	168
		105, 77	119, 91	119, 91	119, 91	133, 105	133, 105	133, 105	135, 107	135, 107	135, 107	149, 121	149, 121	123, 95	123, 95	123, 95	183, 155	183, 155	183, 155
		110		110	110						110								
10	C2H5	182	182	182	182	182	182	182	182	182	182	182	182	182	182	182	182	182	182
		105, 77	119, 91	119, 91	119, 91	133, 105	133, 105	133, 105	135, 107	135, 107	135, 107	149, 121	149, 121	123, 95	123, 95	123, 95	183, 155	183, 155	183, 155
		154			154						154								
15	H	168	168	168	168	168	168	168	168	168	168	168	168	168	168	168	168	168	168
		105, 77	119, 91	119, 91	119, 91	133, 105	133, 105	133, 105	135, 107	135, 107	135, 107	149, 121	149, 121	123, 95	123, 95	123, 95	183, 155	183, 155	183, 155
16	CH3	182	182	182	182	182	182	182	182	182	182	182	182	182	182	182	182	182	182
		105, 77	119, 91	119, 91	119, 91	133, 105	133, 105	133, 105	135, 107	135, 107	135, 107	149, 121	149, 121	123, 95	123, 95	123, 95	183, 155	183, 155	183, 155
		140									140	140							
17	C2H5	196	196	196	196	196	196	196	196	196	196	196	196	196	196	196	196	196	196
		105, 77	119, 91	119, 91	119, 91	133, 105	133, 105	133, 105	135, 107	135, 107	135, 107	149, 121	149, 121	123, 95	123, 95	123, 95	183, 155	183, 155	183, 155

図2 カチノン類のTFA誘導体のマススペクトル

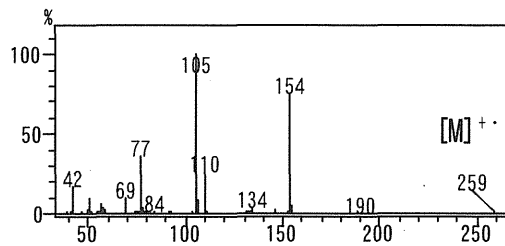
01a カチノン



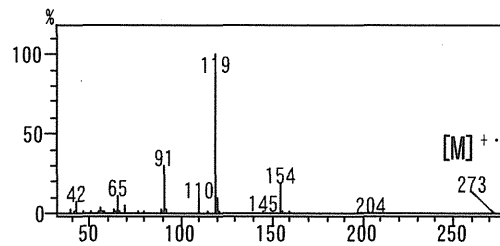
01d 4-メチルカチノン



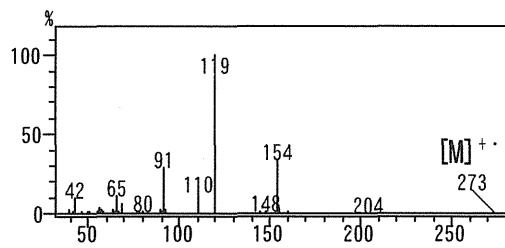
02a メトカチノン



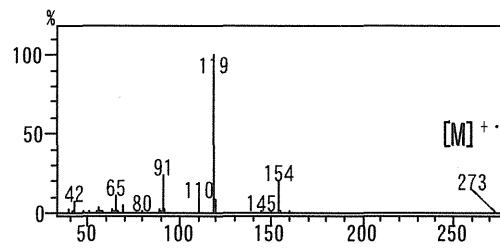
02b 2-メチルメトカチノン



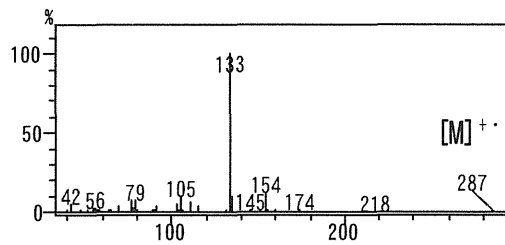
02c 3-メチルメトカチノン



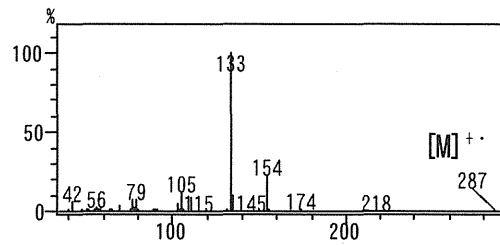
02d 4-メチルメトカチノン



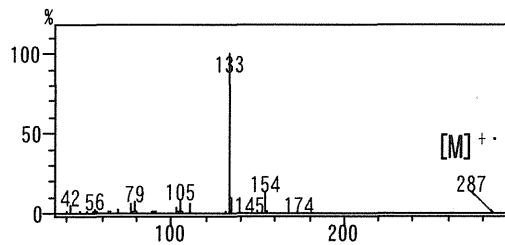
02e 2-エチルメトカチノン



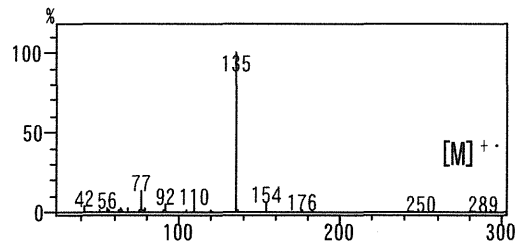
02f 3-エチルメトカチノン



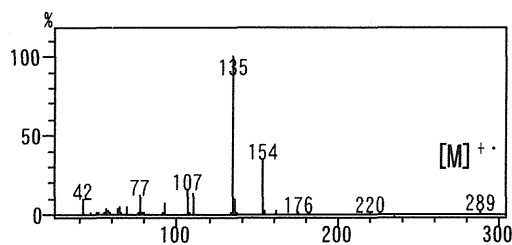
02g 4-エチルメトカチノン



02h 2-メトキシメトカチノン



02i 3-メトキシメトカチノン



02j 4-メトキシメトカチノン

