

Arch. Krim. 188(1-2), 54-57 (1991)

Aus dem Gerichtlichen Laboratorium des Justizministeriums
der Niederlande, Rijswijk/Niederlande

Verunreinigungen in illegalem Amphetamin

Hydrastinin eine Verunreinigung in 3,4-(Methylenedioxy)methylamphetamin

Von

Dr. Antonie M. A. Verweij

(Mit 1 Abbildung)

I. Einleitung

Seit 1985 (1) ist 3,4-(Methylenedioxy)methylamphetamin – auch MDMA oder Ecstasy genannt – käuflich auf dem holländischen illegalen Drogenmarkt. Ecstasy wurde innerhalb kürzerer Zeit sehr populär bei den Verbrauchern durch u. a. seine entactogene Eigenschaft (2); es wurde bereits in 1988 unter das niederländische Drogengesetz gestellt.

Durch die anhaltende Nachfrage nach MDMA wurde auf der einen Seite unechtes MDMA auf den Markt gebracht (Amphetamin usw.) und andererseits wurde mit mehr oder weniger Erfolg versucht, Ecstasy zu produzieren. Regelmäßig wurden deswegen in den letzten Jahren Produktionsstellen für MDMA entdeckt, und in fast allen Fällen wurde Ecstasy entweder durch reduktive Aminierung bei niedrigem Druck oder durch die Leuckart-Synthese hergestellt (3).

Beide Synthesemöglichkeiten haben ihre bezeichnenden Verunreinigungen (4, 5, 6), die für die Lösung der Frage nach welcher Art und Weise ein gegebenes MDMA Präparat hergestellt ist, angewendet werden können. So handelt es sich bei der reduktiven Aminierung um sehr kleine Mengen der folgenden Amine: 3,4-(Methylenedioxy)amphetamin (MDA), N,N-Dimethyl-3,4-(methylenedioxy)amphetamin (N,N-dimethyl-MDA), und N-Ethyl, N-Methyl-3,4-(methylenedioxy)amphetamin (4), weil bei der Leuckart-Synthese die Präparate durch N-Formyl-MDMA und Di[1-(3,4-Methylenedioxy)phenyl-2-propyl]-methylamin verunreinigt (5) sind.

Im vorliegenden Bericht beschreiben wir eine trizyklische Verunreinigung, die in MDMA-Präparaten angetroffen worden ist, welche

durch reduktive Aminierung bei niedrigem Druck synthetisiert worden sind.

II. Experimentelles

a) 25 Milliliter eines Reaktionsgemisches einer MDMA Synthese bei niedrigem Druck (Ausgangsprodukte Safrol und Methylamin) wurden mit viel Lauge alkalisch gemacht und mit 80 Milliliter Ether geschüttelt. Die etherische Lösung wurde bis auf 10 ml eingengt, und aus dieser Lösung wurde ein Mikroliter in der GC-MS Kombination injiziert.

b) Die chromatografischen Bedingungen waren: 60 m Kapillarsäule Silica, \varnothing 0.32 mm, belegt mit OV-1; Trägergas Helium ca. 2 ml/min; Temperaturprogramm des Säulenofens 50–250 Grad Celsius mit 5 Grad Celsius pro Minute; Injektortemperatur 270 Grad Celsius.

c) Die spektroskopischen Bedingungen waren: Es wurden 70 eV nieder aufgelöste Elektronenstoß-Massenspektren aufgenommen mit einer Finnigan-MAT 2/2 GC-MS Kombination, die mit einem Kratos DS-90 Datensystem ausgerüstet war. Temperatur der Ionenquelle 250 Grad Celsius, Beschleunigungsspannung 3 kV, Ionisierungsstrom 0.5 mA.

III. Ergebnisse und Diskussion

Mit Hilfe der GC-MS Methode konnte festgestellt werden, daß Substanzen wie Safrol, MDA, N,N-Dimethyl-MDA, einige Phthalsäure Ester, Silikone und Siloxanen in Spurenmengen im Reaktionsgemisch anwesend waren. Weiterhin konnte MDMA in größeren

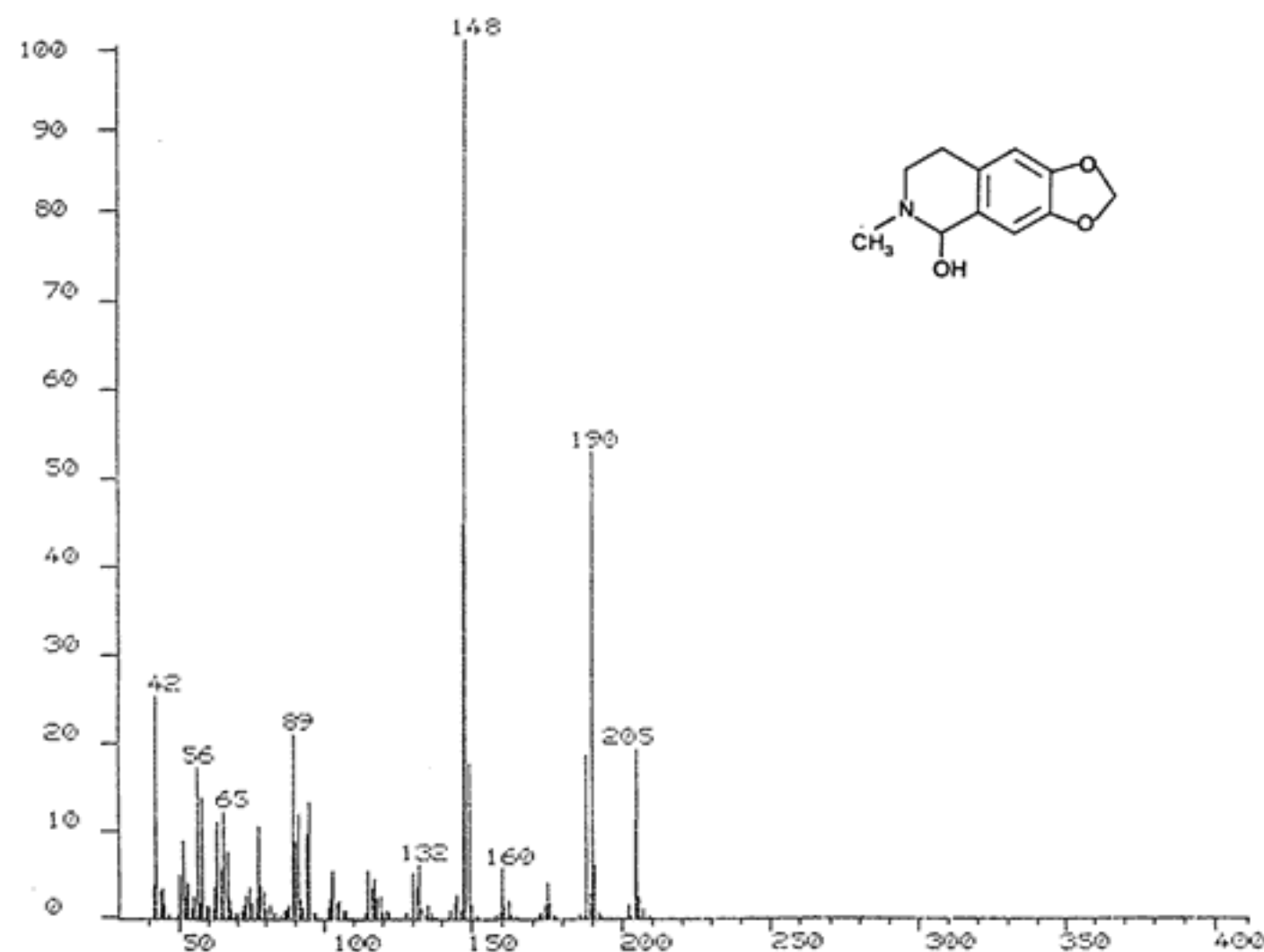


Abb. 1:
Spektrum des Hydrastinins.

Mengen angezeigt werden, und es gab auch noch einen kleinen Peak im TIC Chromogramm, dessen Massenspektrum in Abbildung 1 angegeben ist. In der Literatur (7) wurde ein ähnliches Spektrum für Hydrastinin gefunden.

Unter Berücksichtigung der Verunreinigungen handelt es sich hier zweifellos um eine reduktive Aminierung für die Produktion des MDMAs (4, 5). Das Vorhandensein von Hydrastinin, einer Substanz, die heute nicht mehr für pharmazeutische Zwecke angewendet wird, ist befremdend und kann nicht einfach plausibel gemacht werden. Man kann sich folgendes denken: Safrol wurde gefunden; sehr üblich ist um 3,4-(Methylenedioxy)phenylpropanon-2, das Ausgangsmaterial für die Aminierung herzustellen, durch Safrol mit Ameisensäure und Wasserstoffperoxid reagieren zu lassen, gefolgt durch eine Behandlung mit Schwefelsäure. Als Nebenreaktion kann man sich die Oxidation des Safrols denken unter Bildung von 3,4-(Methylenedioxy)phenylethanal. Diese Substanz wird dann aminiert, das entstandene Amin wird danach weiter durch Ameisensäure formyliert, und Ringverschluss folgt dann zu Hydrastinin.

Weiterhin sei erwähnt werden, daß während der Hausdurchsuchung nur Ausgangs- und Endprodukte der MDMA-Synthese gefunden wurden. Außerdem wurde das Hydrastinin in verschiedenen anderen MDMA Präparaten gefunden, die nichts mit diesem Fall zu tun hatten.

IV. Danksagung

Der Verfasser dankt Drs. A. M. v. d. Ark und Ir. A. Sinnema für anregende Diskussion.

Zusammenfassung

Hydrastinin wurde als neue Verunreinigung in MDMA gefunden, welches durch reduktive Aminierung bei niedrigem Druck produziert worden war.

Summary

A new impurity found in MDMA preparations, the tricyclic alkaloid hydrastinine. Production of MDMA was done by low pressure amination of 3,4-(methylenedioxy)propionone-2 with methyline.

Literatur

1. J. Tinneman XTC-nota Preventieproject Drugs, Tilburg (1986).
2. D. E. Nichols: Difference between the mechanism of action of MDMA, MBDB and the classic hallucinogens. Identification of a new therapeutic entactogen class. *J. Psychoactive Drugs*, 18 (1986) 305-313.
3. A. M. A. Verweij: Weakly basic impurities in MDMA (Ecstasy) preparations obtainable on the Dutch drug market. *Bull. Narc.*: in press.

4. A. M. A. Verweij: Clandestine manufacture of 3,4-Methylenedioxy-methylamphetamine (MDMA) by low pressure reductive amination. A mass spectrometric study of some reaction mixtures. *For. Sci. Intern.*, 45 (1990) 91-96.
5. T. Lukaszewski: Spectroscopic and chromatographic identification of precursors, intermediates, and impurities of 3,4-methylenedioxyamphetamine synthesis. *J. A. O. A. C.*, 61 (1978) 951-967.
6. A. M. A. Verweij: Impurities in illicit drug preparations: Amphetamine and Methamphetamine. *For. Sci. Rev.* 1 (1989) 1-13.
7. G. Habermehl et al.: Verhalten von Pseudobasen. *Ann. Chem.*, 742 (1970) 138-144.

Anschrift des Verfassers:

Dr. Anthonie M. A. Verweij
c/o Gerechtelijk Laboratorium
van het Ministerie van Justitie
Volmerlaan 17
2288 GD Rijswijk/Niederlande