

# Massenspektrometrische, infrarotspektroskopische und NMR-spektroskopische Daten von Mephedron, Butylon und Methylon sowie einigen ihrer Derivate

Folker Westphal<sup>1</sup>, Thomas Junge<sup>1</sup>, Peter Rösner<sup>2</sup>, Ulrich Girreser<sup>3</sup> und Rainer Fritsch<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Landeskriminalamt Schleswig-Holstein, Mühlenweg 166, 24116 Kiel

<sup>2</sup>Otto-Diels-Institut für Organische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Olshausenstr. 40, 24098 Kiel

<sup>3</sup>Pharmazeutisches Institut der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Gutenbergstr. 76, 24118 Kiel

<sup>4</sup>Bildungs- und Wissenschaftszentrum der Bundesfinanzverwaltung München, Lilienthalstr. 3, 85570 Markt Schwaben

## Abstract

In Germany the designer drugs Mephedrone, Butylone, and Methylone have been seized. We report about the analytic characterization of these compounds via mass spectrometry (MS), infrared spectroscopy (IR), and nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR). For the first time mass spectrometric data of some derivatives are published.

## Zusammenfassung

In Deutschland wurden die Designerdrogen Mephedron, Butylon und Methylon als Derivate des Methcathinons sichergestellt. Wir berichten über die analytische Charakterisierung dieser Verbindungen mittels Massenspektrometrie (MS), Infrarotspektroskopie (IR) und Kernmagnetresonanz (NMR)-Spektroskopie und veröffentlichen erstmals massenspektrometrische Daten einiger ihrer Derivate.

## 1. Einleitung

Anfang des Jahres 2009 wurden im Rahmen der Überwachung einer Postsendung von Zollbehörden drei Klarsichtkunststofftüchchen mit jeweils 1 g einer kristallinen Substanz sichergestellt. Die Tüchchen waren mit Aufklebern versehen, aus denen die chemische Struktur der jeweils vermutlich enthaltenen Substanz ersichtlich war. Bei Asservat 1 handelte es sich um 4-Methylmethcathinon (= Mephedron (**1**)) (weiße Kristalle), Asservat 2 enthielt 2-Methylamino-1-(3,4-methylenedioxyphenyl)butan-1-on (= Butylon (**2**)) (weiße Kristalle) und Asservat 3 stellte sich als 3,4-Methylenedioxy-methcathinon (=Methylon (**3**)) (gelbe Kristalle) heraus. Es handelte sich hier jeweils um die Substanzen in Form ihrer Hydrochloride.

Bei einer weiteren Sicherstellung wurden im März 2009 ca. 4500 runde, cremefarbene Tabletten beschlagnahmt. Diese Tabletten waren auf einer Seite mit einer Bruchrille und auf der anderen Seite mit einer Prägung in Form eines gleichschenkligen Dreiecks versehen, ihr Durchmesser betrug 8 mm, die Dicke 5 mm und als Gewicht wurden 242 mg bestimmt. Die mittels Gaschromatographie gekoppelt mit einem massenselektiven Detektor (GC-MS) durchgeführte qualitative Untersuchung ergab als Wirkstoff 4-Methylmethcathinon (= Mephedron (**1**)). Der Wirkstoffgehalt wurde durch Gaschromatographie zu 24,7% in Form der Mephedron-Base bestimmt. Diese lag in den Tabletten als Hydrochlorid vor. Als weiterer Tablettenzusatzstoff wurde Mannit nachgewiesen.

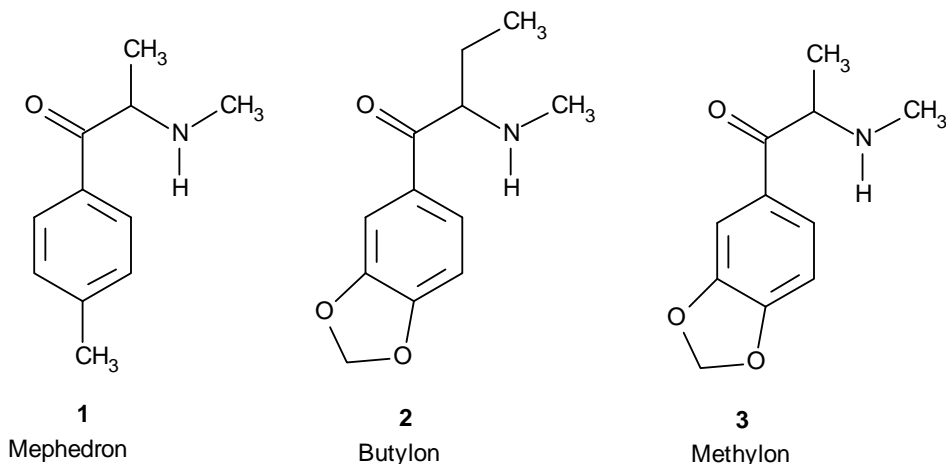


Abb. 1. Strukturformeln von Mephedron (1), Butylon (2) und Methylon (3).

Obwohl diese Verbindungen schon seit längerem bekannt sind, sind Daten zu ihrer Charakterisierung bisher nur spärlich oder gar nicht in der Fachliteratur zu finden. Für 4-Methyl-methcathinon (Mephedron, 4MMC, MMCat, **1**, Abb. 1) lassen sich zwar Referenzen finden [1,2], Angaben z. B. zu den MS- oder NMR-Daten fehlen jedoch. Die Verbindung **1** hat die Beilstein Registry Number (BRN) 3699980, eine CAS Registry Number ist noch nicht vergeben. Mephedron ist Anfang des Jahres 2010 unter das deutsche Betäubungsmittelgesetz gestellt worden. Für 2-Methylamino-1-(3,4-methylenedioxyphenyl)butan-1-on (Butylon, bk-MBDB, **2**, CAS-Nr. 17762-90-2, BRN nicht vorhanden) finden sich relevante analytische Daten nur in einem Artikel (in japanischer Sprache) aus dem Jahr 2008 [3] mit UV-Spektren und Angaben zur GC-MS- und LC-MS-Analytik. GC-MS-Spektren oder NMR-Daten sind dort jedoch nicht aufgeführt. Als Quelle für die Synthesvorschrift wird ein Patent aus dem Jahre 1967 zitiert [4]. Weiterhin wurde das Massenspektrum nach Elektronenstoßionisation der Butylonbase und ihres TFA-Derivats in einer Veröffentlichung von Zaitzu et al. [5] beschrieben. Für 3,4-Methylenedioxy-methcathinon (Methylon, **3**, BRN 198227, CAS Nummer 191916-41-3 für das Racemat, CAS-Nr. 186028-79-5 für das S-Enantiomer) findet sich in der Fachliteratur neben Arbeiten zur physiologischen Wirkung [6] nur wenige Artikel, z. B. mit einem IR-Spektrum des Hydrochlorids und lediglich einem GC-MS-Spektrum der freien Base und des N-Acetylderivates nach Elektronenstoßionisation [7]. Auch hier sind weitere analytische Daten in schwer zugänglichen japanischen Originalartikeln der japanischen Gesundheitsbehörde zu finden [8 und dort zitierte Literatur].

Neben der Aufnahme der MS-, IR- und NMR-Daten der underivatisierten Verbindungen haben wir auch die formylierten, acetylierten, propionylierten, trifluoracetylierten, perfluorpropionylierten, hepta-fluorobutyrylierten, trimethylsilylierten und einige N-alkylierte Derivate hergestellt und massenspektrometrisch vermessen.

## 2. Material und Methoden

### 2.1. Chemikalien

Mephedron, Butylon und Methylon stammen aus einer Sicherstellung im Rahmen der Überwachung einer Postsendung durch Zollbehörden. Die benutzten Chemikalien waren jeweils p.a., sofern nicht anders angegeben.

## 2.2. Schmelzpunktbestimmung

Es wurden folgende Schmelzpunkte (digitales Schmelzpunktbestimmungsgerät SMP3, Fa. Barloworld Scientific) ermittelt: Mephedron-HCl (**1**) 221 °C (Zersetzung), Butylon-HCl (**2**) 224 °C (Zersetzung) und Methylon-HCl (**3**) 229 °C (Zersetzung).

## 2.3. Massenspektrometrie (GC-MS und GC-MS-MS)

Probenvorbereitung:

Ca. 2 mg der Pulver wurden in 1 mL destilliertem Wasser suspendiert, mit wässriger Natronlauge (5 % w/w) alkalisiert und mit 2 mL Diethylether extrahiert. Zur Analyse wurde 1 µL dieses Extraktes in das GC-MS System eingespritzt.

Zur Herstellung der Derivate wurden die Hydrochloride in Wasser gelöst, mit 5% NaOH alkalisiert und die freien Basen mit Diethylether extrahiert. Anschließend wurden die Extrakte geteilt und jeweils bei 30°C im Stickstoffstrom zur Trockene gebracht. Folgende Reagenzien wurden zur Derivatisierung (70°C, 30 min) hinzugegeben: Acetanhydrid, Trifluoressigsäureanhydrid (TFAA), Pentafluorpropionsäureanhydrid (PFPA) bzw. die entsprechenden Alkylbromide für die N-alkylierten Derivate. Die Trifluoracetate (TFA) und Pentafluorpropionate (PFP) wurden anschließend bei 30°C im Stickstoffstrom abgedampft und die Rückstände in Diethylether aufgenommen. Die Acetate (AC) und N-Alkyl-Derivate wurden zur GC-MS-Analyse in Diethylether gelöst. Zur Methylierung wurde jeweils 1 µL des Etherextraktes der Verbindungen **1** – **3** mit je 0,5 µL Methylute (Phenyltrimethylammoniumhydroxid, 0,1 M in Methanol) in das GC-MS-System injiziert. Zur Herstellung der Trimethylsilyl (TMS)-Derivate wurden 750 µL Chloroform, 150 µL Pyridin und 100 µL N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoracetamid mit 10 % Trimethylchlorosilan zu ca. 5 mg des jeweiligen Hydrochlorids hinzugefügt. Die verschlossenen Glasvials wurden bei 70 °C eine Stunde erhitzt und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Jeweils 1 µL der Reaktionsmischungen wurde zur Analyse in das GC/MS-System injiziert. Die TMS-Derivate konnten nicht durch Reaktion der Hydrochloride oder der freien Basen mit N-Methyl,N-trimethylsilyltrifluoracetamid (MSTFA) hergestellt werden.

Geräte:

Die Analysen erfolgten auf einem GC-MS-System bestehend aus einem Gaschromatograph (Trace GC Ultra) der Firma Thermo Electron mit Autosampler CTC CombiPAL (CTC Analytics, Schweiz), gekoppelt mit einem TSQ7000 Triple-Quadrupol-Massenspektrometer der Firma Thermo-Finnigan.

GC-Parameter:

Die Aufgabe erfolgte splitless. Die Injektortemperatur betrug 220 °C. Trägergas war Helium (1 mL/min, constant flow). Für die Trennung wurde eine Fused Silica DB-1 Säule der Firma J&W, Länge 30 m, Innendurchmesser 0,32 mm, Filmdicke 0,25 µm verwendet. Das Temperaturprogramm startete bei 80 °C mit einer Haltezeit von 1 min und heizte anschließend mit 15 °C/min auf eine Endtemperatur von 280 °C auf, die 20 min gehalten wurde. Die Temperatur der Transferline zum Massenspektrometer betrug 280 °C.

MS-Parameter:

Es wurde ein Massenbereich von  $m/z = 29 - 600$  mit einem Scan pro Sekunde gemessen. Zur Aufnahme der Elektronenstoß-Ionisations (EI)-Massenspektren wurde eine Ionisationsenergie von 70 eV bei einer Emissionsstromstärke von 400 µA verwendet. Die Temperatur der Ionenquelle betrug 175 °C.

Die Chemische Ionisation (CI) wurde mittels Methan als Reaktandgas bei einem Druck von 1.5 mmTorr bei sonst gleichen Ionisationsbedingungen durchgeführt. Bei den CI-Spektren wurde ein Massenbereich von  $m/z = 50 - 600$  aufgenommen.

Bei der Tochterionenspektroskopie (EI-MS/MS) wurde als Kollisionsgas Argon unter den oben beschriebenen Ionisationsbedingungen verwendet. Die Kollisionsenergie wurde mit ca. 20 eV und der Kollisionsgasdruck mit ca. 1.5 mmTorr vorgegeben. Die exakten Parameter für Kollisionsenergie und Kollisionsgasdruck wurden mithilfe von *n*-Butylbenzol über die Fragmentintensitätsverhältnisse von  $m/z$  92/91 auf 0.2 sowie  $m/z$  65/91 auf 0.02 eingestellt [9]. Dies gewährleistet die Reproduzierbarkeit der aufgenommenen Tochterionenspektren und die Nutzung einer Tochterionenspektren-Bibliothek zur Identifizierung der Struktur der Tochterionen [10].

## 2.4. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Untersuchungen

Die NMR-Spektren wurden mit einem Avance III 300 NMR-Gerät der Firma Bruker aufgenommen mit einer Resonanzfrequenz von 300.13 MHz für <sup>1</sup>H-NMR- bzw. 75.47 MHz für <sup>13</sup>C-NMR-Spektren. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden mit Standardpulsprogrammen aufgenommen. Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden unter <sup>1</sup>H-Entkopplung aufgezeichnet. Als Lösungsmittel wurde perdeuteriertes Dimethylsulfoxid verwendet. Die Konzentration der Substanzen betrug ca. 10 mg/0.6 ml. Die Kalibrierung erfolgte mit Tetramethylsilan als internem Standard. Die Proben wurden bei 300 K gemessen. Die Hydrochloride zeigten eine ungenügende Löslichkeit in CDCl<sub>3</sub>.

## 2.5. IR-Untersuchungen

Die infrarotspektroskopischen Untersuchungen erfolgten mit dem Fourier-Transform-Spektrometer „Spectrum One“ der Fa. Perkin Elmer mittels der Methode der „abgeschwächten Totalreflektion“ (ATR-Aufnahmetechnik).

## 3. Ergebnisse und Diskussion

### 3.1. GC/MS und GC/MS-MS Untersuchungsergebnisse

Die GC/MS-Spektren nach Chemischer Ionisation (Abb. 2) bestätigen die jeweiligen Molekülmassen von 177 (**1**), 221 (**2**) und 207 (**3**) mit ihren typischen Anlagerungsprodukten. Die Sauerstofffunktion im Molekül zeigt sich durch die Abspaltung eines Neutralteils mit der Masse 18 (H<sub>2</sub>O). Die Abspaltung von Wasser offensichtlich nach Protonierung am Carbonylsauerstoff und anschließender Umlagerung ist bei Cathinonderivaten typisch [7].

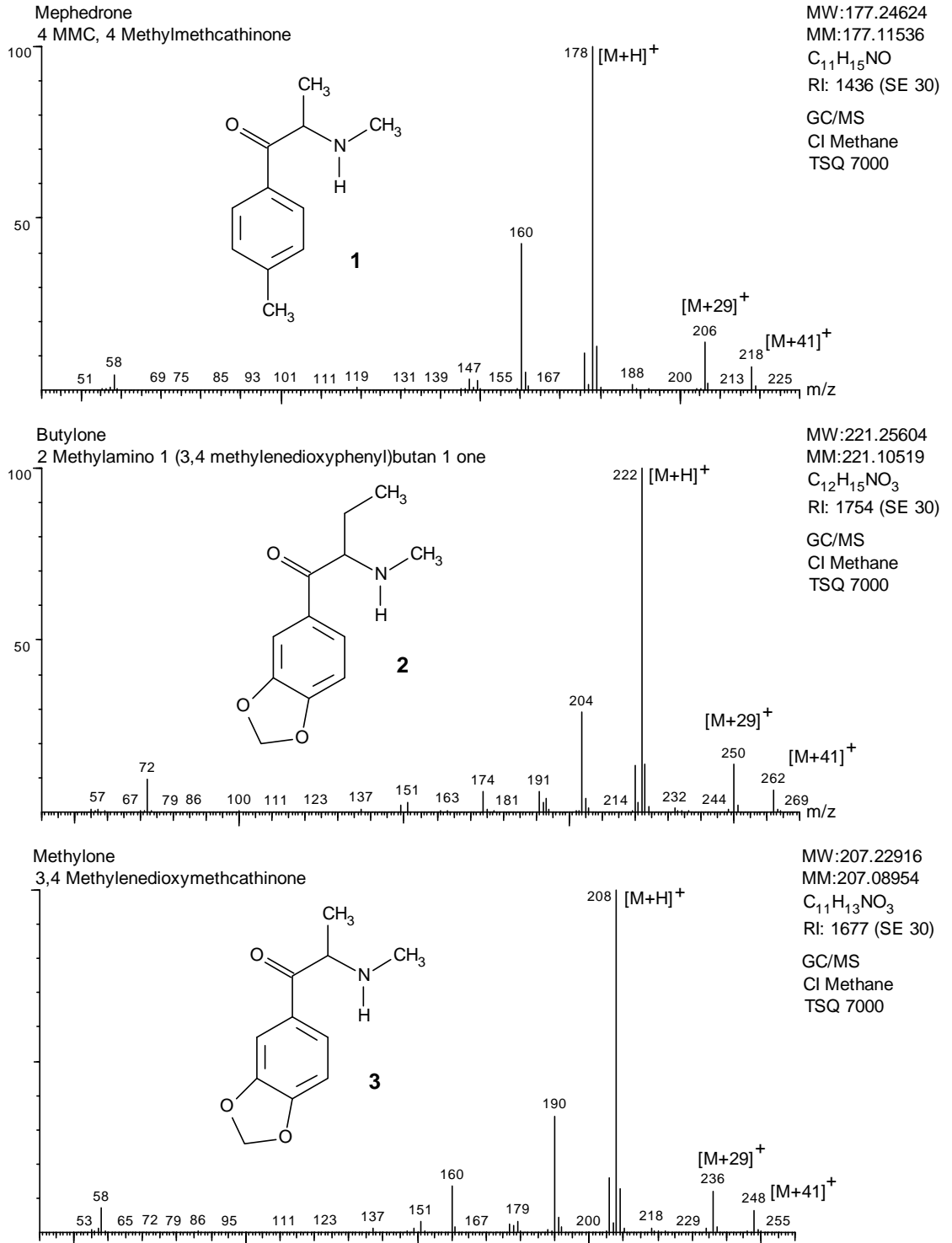
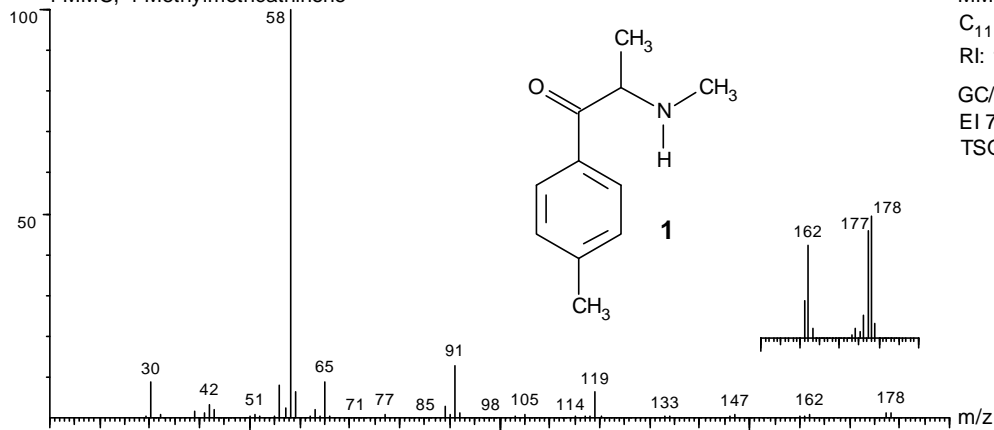
Abb. 2. MS-Spektren nach Chemischer Ionisation (Methan) von **1**, **2** und **3**.

Abb. 3 zeigt die EI-GC/MS-Spektren der Verbindungen **1** – **3**. Bei allen ist aufgrund der Selbstprotonierung bei der vorliegenden Konzentration ein  $[M+1]$ -Molekülradikalkation in den Spektren zu erkennen. Wie erwartet zeigen die Verbindungen **1** – **3** starke Immoniumionen mit den Massen 58 (**1**), 72 (**2**) und 58 (**3**) durch  $\alpha$ -Spaltung benachbart der Carbonyl-

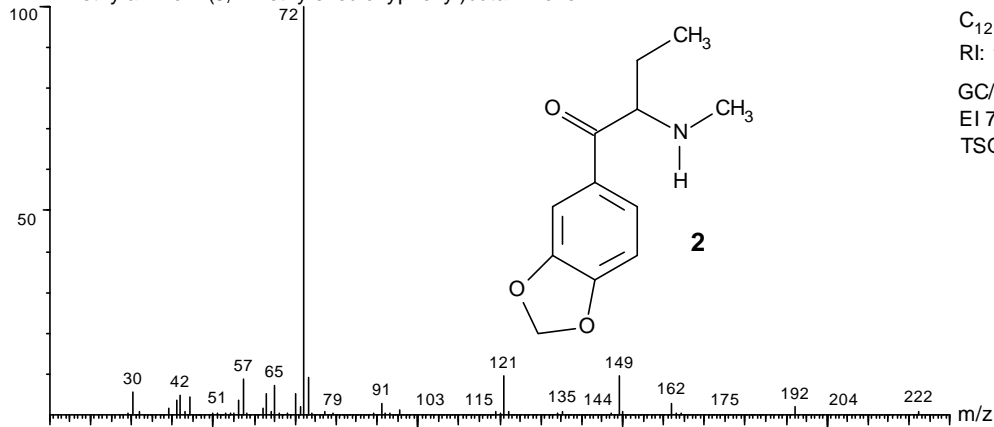
gruppe nach Ionisierung am Stickstoffatom. Auch der Verlust eines Methylradikals (**1**, **3**) bzw. Ethylradikals (**2**) durch  $\alpha$ -Spaltung der Bindung zum  $\alpha$ -Alkylrest nach Ionisierung am Stickstoffatom ist in den Spektren zu erkennen. Weiterhin zeigen die Verbindungen intensive Fragmente der Methylbenzoyl- (**1**) bzw. Methylendioxybenzoylkationen (**2** und **3**) bei  $m/z = 119$  bzw. 149 durch  $\alpha$ -Spaltung nach Ionisierung am Carbonylsauerstoff neben den für die Aromatenserie typischen Fragmenten und die entsprechenden Fragmente nach CO-Abspaltung bei  $m/z = 91$  (**1**) bzw. 121 (**2** und **3**). Die Substitution am Stickstoff und an dem benachbarten  $\alpha$ -Kohlenstoffatom wurde jeweils nach tochterionenspektroskopischer Untersuchung des Immoniums mit den Massen 58 (**1**), 72 (**2**) und 58 (**3**) bestätigt [11,12].

Mephedrone  
4 MMC, 4 Methylmethcathinone



MW:177,24624  
MM:177,11536  
C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO  
RI: 1436 (SE 30)  
GC/MS  
EI 70 eV  
TSQ 7000

Butylone  
2 Methylamino 1 (3,4 methylenedioxyphenyl)butan 1 one



MW:221,25604  
MM:221,10519  
C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>  
RI: 1754 (SE 30)  
GC/MS  
EI 70 eV  
TSQ 7000

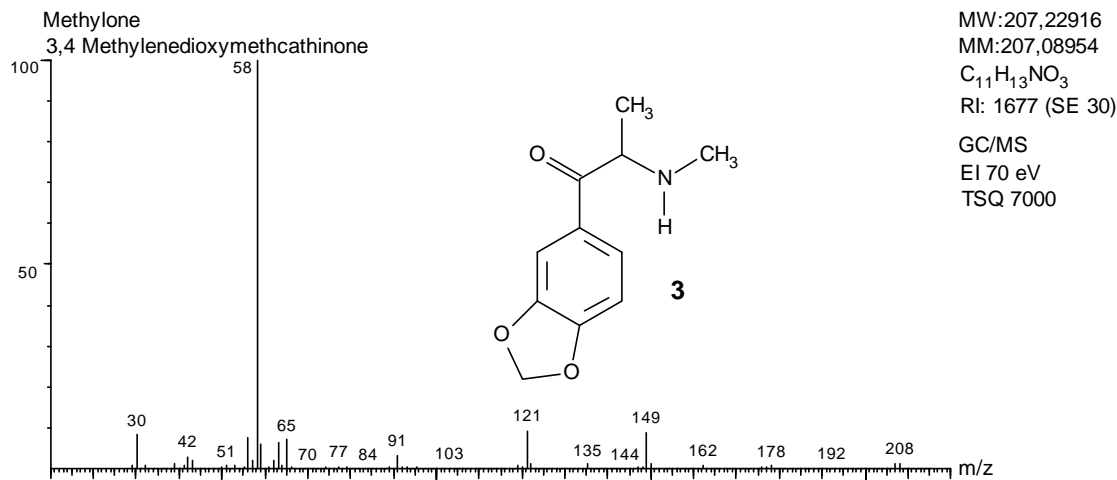


Abb. 3. MS-Spektren nach EI (70 eV) von **1**, **2** und **3**.

### 3.2. NMR-spektroskopische Untersuchungsergebnisse

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren bestätigen jeweils die vermuteten Strukturen. Im Falle des 4-Methylmethcathinons (**1**) ist die para-Position der Methylgruppe aufgrund des AA'XX'-Systems klar bewiesen, daneben ist mindestens eine Verunreinigung zu erkennen: für alle Signalgruppen gibt es mindestens ein weiteres Signal in der Größenordnung von 2% des Hauptsignals (Abb. 4). Die Annahme eines Isomeren mit unterschiedlicher Stellung des Substituenten am aromatischen Ring kann daher diskutiert werden. Aufgrund der Überlagerung der Signale der Verunreinigung u. a. mit den <sup>13</sup>C-Satelliten-Signalen und der Komplexität der erwarteten Signale (Spektren höherer Ordnung) bei einer *ortho*- oder *meta*-Substitution des Aromaten von **1** ist jedoch eine Vorhersage der Struktur der Verunreinigung nicht eindeutig ohne weitere Messungen möglich. Dies zeigt sich sehr deutlich im Aromatenbereich von **1**, der in der Vergrößerung dargestellt ist.

Verbindungen **2** und **3** liegen in sehr hoher Reinheit vor. Es sind kaum Verunreinigungen in den jeweiligen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zu beobachten. Bei den beiden Verbindungen ist das Substitutionsmuster am Aromaten wiederum eindeutig zu erkennen. Die Protonen in 2-, 5- und 6-Position bilden ein Spinsystem, das sich nach erster Ordnung interpretieren lässt und aus zwei Dubletts (mit einer großen Kopplung von ca. 8 Hz über drei Bindungen und einer kleinen Kopplung von ca. 1,5 Hz über vier Bindungen) und einem Dublett von Dubletts mit den beiden genannten Kopplungskonstanten besteht.

Die Signallagen sind bei allen drei Verbindungen z. T. komplexer als nach 1. Ordnung erwartet. Dies liegt zum einen an der Diastereotopie der beiden NH-Protonen der Hydrochloride und des Methylengruppensignals des Ethylrestes in **2**. Auch die Methylendioxygruppe ist prinzipiell in Strukturen mit chiralen Zentren als AB-System zu beobachten, aufgrund der kleinen Kopplungskonstante mit einem Betrag von ca. 1 Hz erscheint das Signal oftmals als nicht weiter aufgelöstes Singulett. In Abb. 6 lässt sich das AB-System der -O-CH<sub>2</sub>-O-Gruppe von **3** jedoch klar erkennen. Die NMR-Daten sind in Tabelle 1 summarisch zusammengefasst.

Tabelle 1: NMR-Daten von **1** – **3**·HCl in DMSO-d<sub>6</sub>, Signallagen der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bei 300 MHz, Signallagen der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (protonenentkoppelt und Multiplizität aus den <sup>13</sup>C-DEPT-NMR-Spektren) bei 75 MHz, Verschiebung in ppm

**1**·HCl: <sup>1</sup>H-NMR: 1.46 (d,  $J = 7.2$  Hz, 3H, CHCH<sub>3</sub>), 2.41 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.59 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 5.15 (q,  $J = 7.2$  Hz, 3H, CHCH<sub>3</sub>), 7.42/7.95 (AA'XX'-System, 2 × 2H, Aryl-H), 9.59/9.88 (2 × br. s, 2 × 1H, NH<sub>2</sub><sup>+</sup>). <sup>13</sup>C-NMR: 15.4 (+, CHCH<sub>3</sub>), 21.2 (+, Ar-CH<sub>3</sub>) 30.5 (+, NCH<sub>3</sub>), 58.0 (+, CHCH<sub>3</sub>), 128.8 (+, Ar(2)-C), 129.6 (+, Ar(3)-C), 130.4 (Ar(1)-C), 145.3 (Ar(4)-C), 195.7 (C=O).

**2**·HCl: <sup>1</sup>H-NMR: 0.78 (t,  $J = 7.6$ , 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.80-2.10 (m, AB eines ABMX<sub>3</sub>-Systems, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.53 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 5.16 (t,  $J = 5.1$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.19 (AB system,  $J = 1.0$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.12 (d,  $J = 8.2$  Hz, Ar(5)-H), 7.55 (d,  $J = 1.7$  Hz, Ar(2)-H), 7.73 (dd,  $J = 8.2/1.7$  Hz, Ar(6)-H), 9.27/9.73 (2 × br. s, 2 × 1H, NH<sub>2</sub><sup>+</sup>). <sup>13</sup>C-NMR: 8.1 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 22.9 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 31.2 (+, NCH<sub>3</sub>), 62.3 (+, CHCH<sub>2</sub>), 102.4 (-, OCH<sub>2</sub>O), 107.7 (+, Ar(5)-C), 108.4 (+, Ar(2)-C), 125.7 (+, Ar(6)-C), 128.4 (Ar(1)-C), 148.1 (Ar(3)-C), 152.7 (Ar(4)-C), 193.8 (C=O).

**3**·HCl: <sup>1</sup>H-NMR: 1.46 (d,  $J = 7.2$ , 3H, CHCH<sub>3</sub>), 2.57 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 5.12 (q,  $J = 7.2$ , 3H, CHCH<sub>3</sub>), 6.20 (AB-System,  $J = 1.0$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.12 (d,  $J = 8.2$  Hz, Ar(5)-H), 7.54 (d,  $J = 1.7$  Hz, Ar(2)-H), 7.71 (dd,  $J = 8.2/1.7$  Hz, Ar(6)-H), 9.60 br. s, 2H, NH<sub>2</sub><sup>+</sup>). <sup>13</sup>C-NMR: 15.7 (+, CHCH<sub>3</sub>), 30.5 (+, NCH<sub>3</sub>), 57.8 (+, CHCH<sub>3</sub>), 102.4 (-, OCH<sub>2</sub>O), 107.8 (+, Ar(5)-C), 108.4 (+, Ar(2)-C), 125.7 (+, Ar(6)-C), 127.4 (Ar(1)-C), 148.1 (Ar(3)-C), 152.6 (Ar(4)-C), 194.2 (C=O).

4-Methylmethcathinonhydrochlorid in DMSO-d<sub>6</sub>

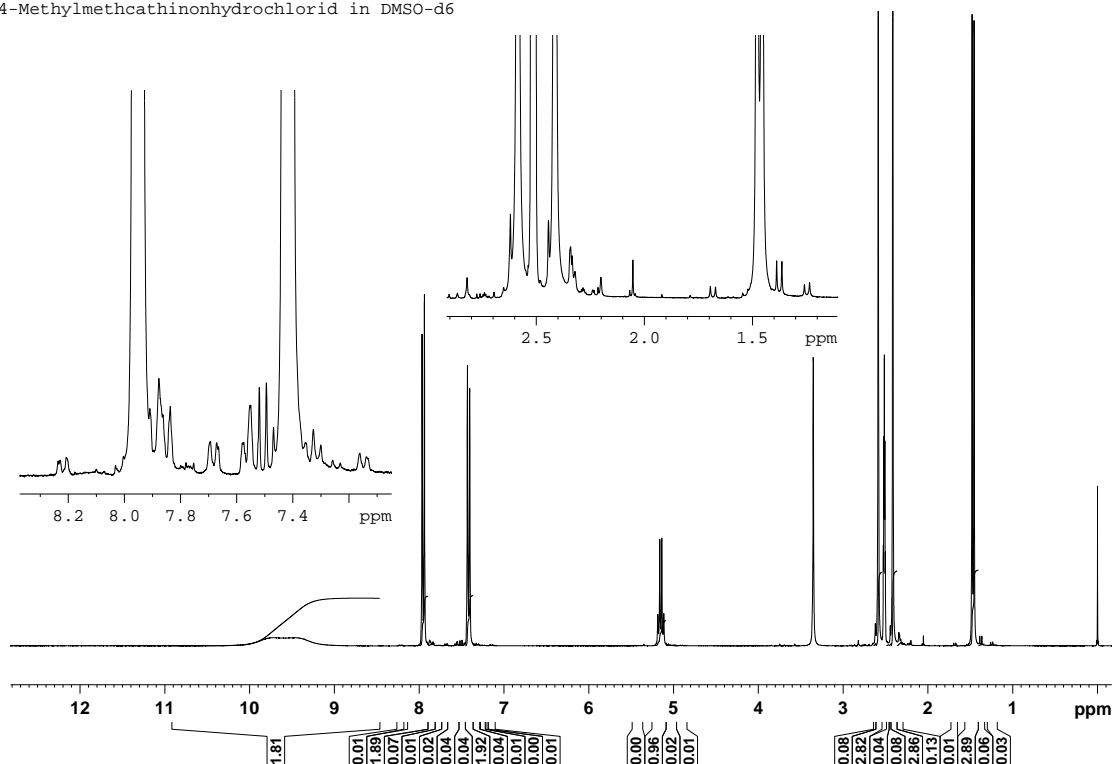
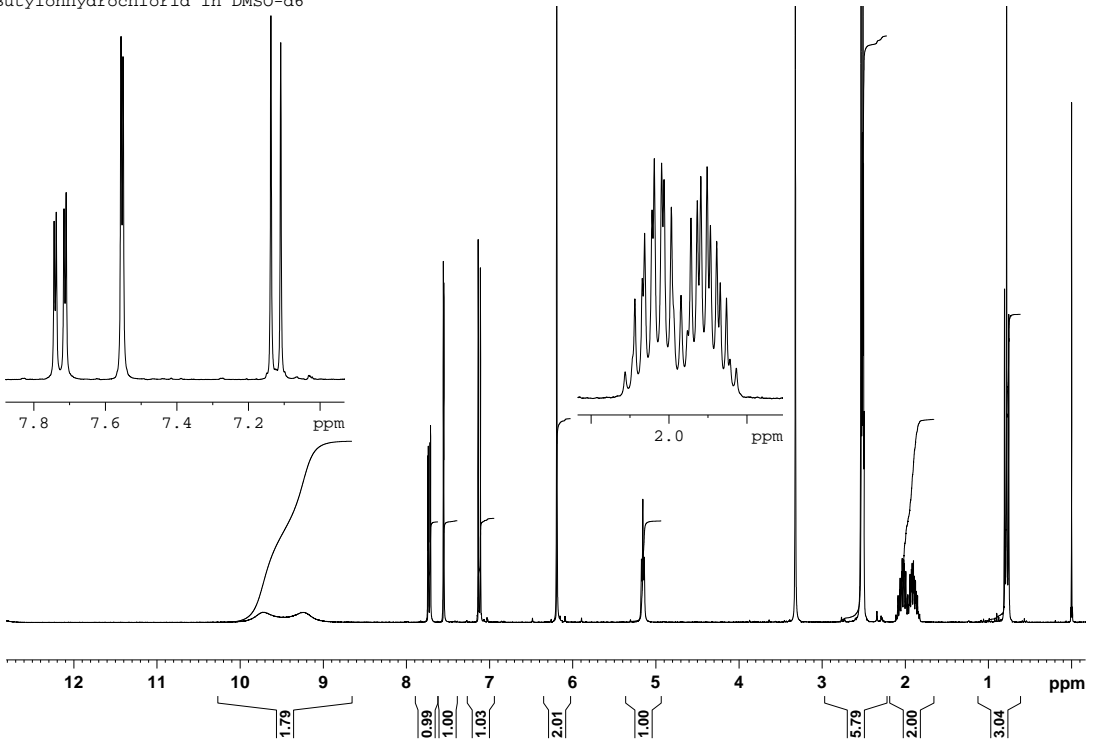
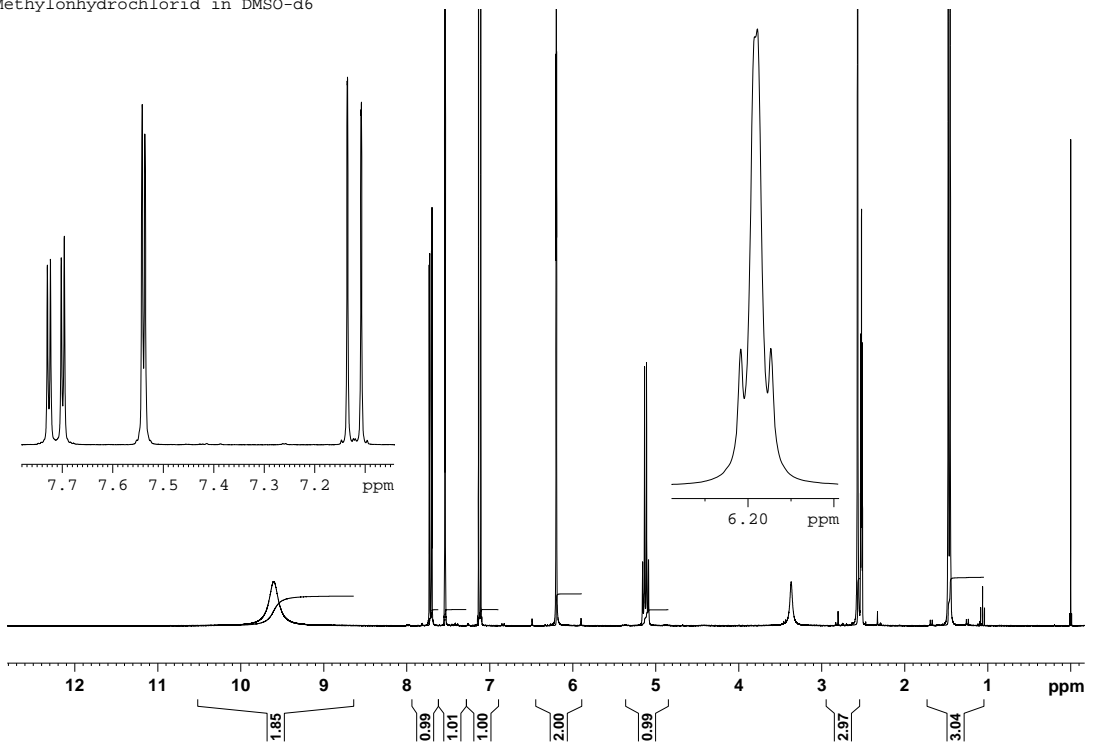


Abb. 4. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Mephedronhydrochlorid (**1**) in DMSO-d<sub>6</sub>.



Butylonhydrochlorid in DMSO-d<sub>6</sub>Abb. 5. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Butylonhydrochlorid (2) in DMSO-d<sub>6</sub>.Methylonhydrochlorid in DMSO-d<sub>6</sub>Abb. 6. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Methylonhydrochlorid (2) in DMSO-d<sub>6</sub>.

### 3.3. IR-spektroskopische Untersuchungsergebnisse

Für die Verbindungen Mephedron-HCl (1), Butylon-HCl (2) und Methylon-HCl (3) wurden nachfolgende IR-Spektren (Abb. 7 – 9) erhalten.

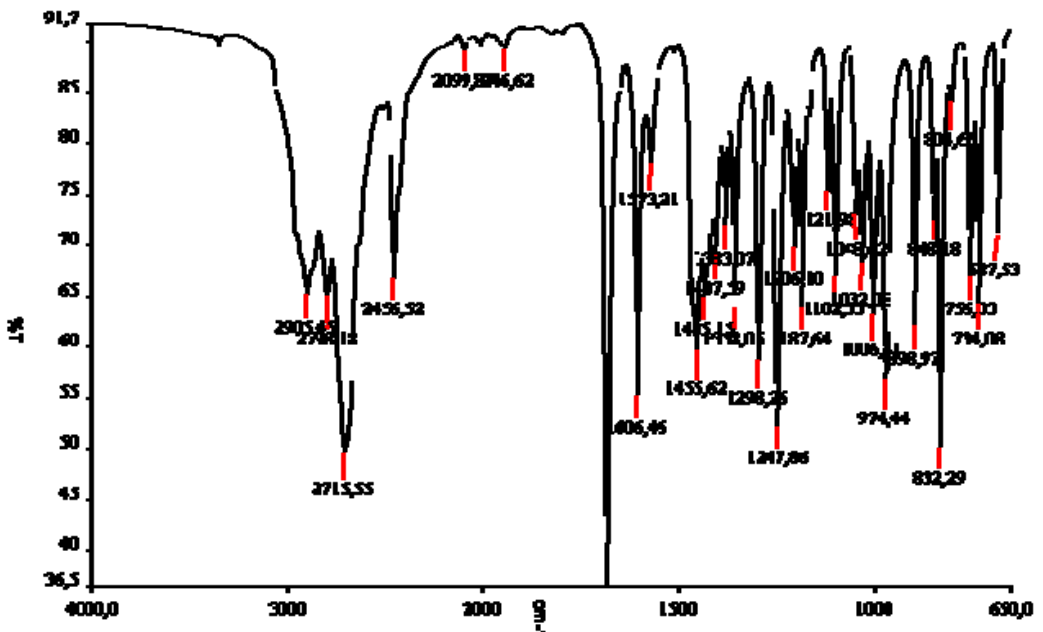


Abb. 7. IR-ATR-Spektrum von Mephedron-HCl (1).

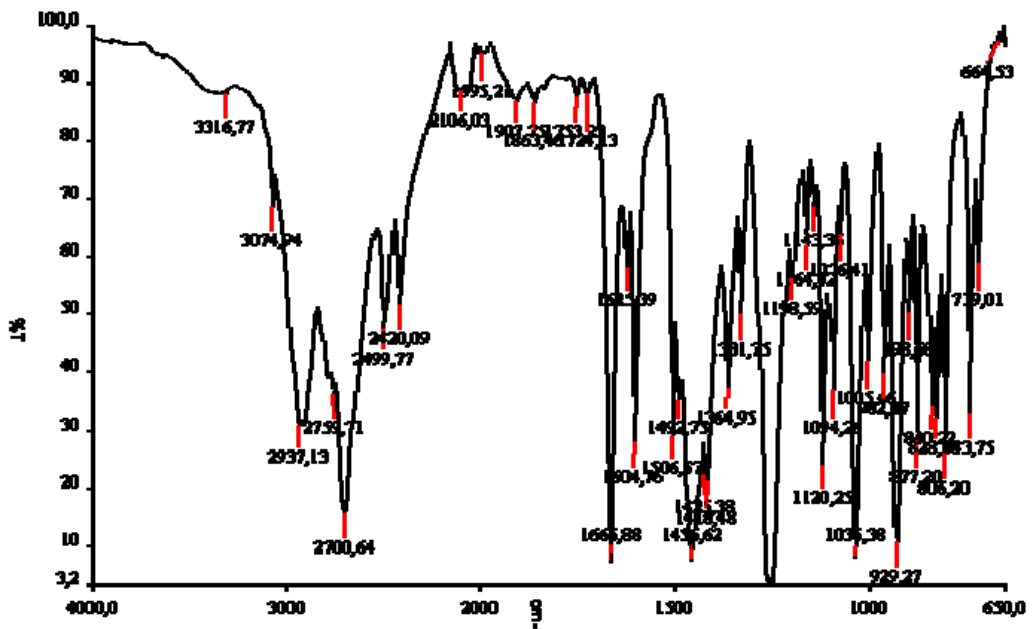


Abb. 8. IR-ATR-Spektrum von Butylon-HCl (2).

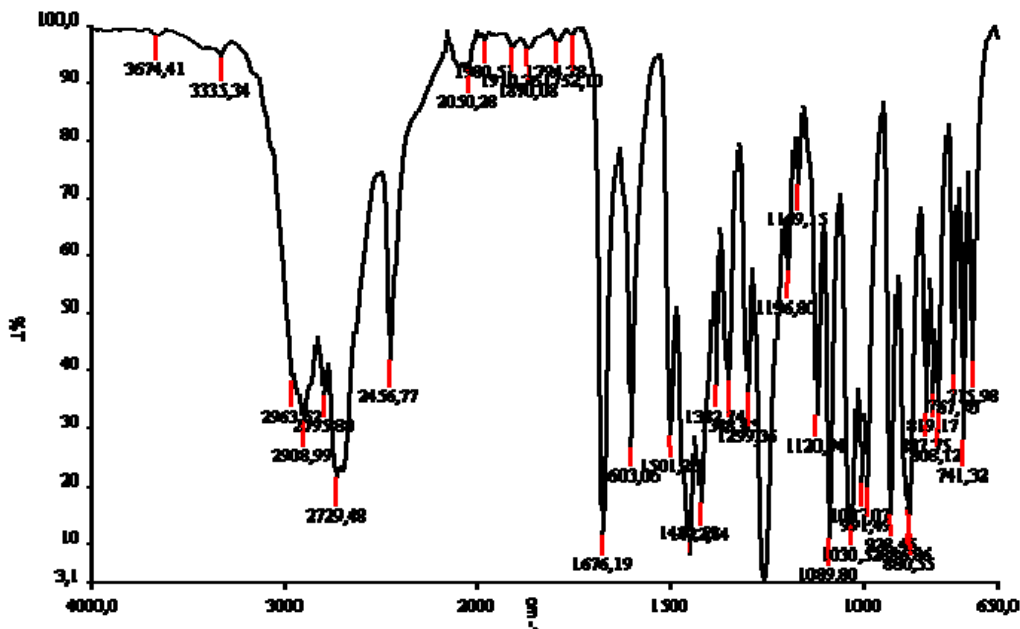


Abb. 9. IR-ATR-Spektrum von Methylon-HCl (3).

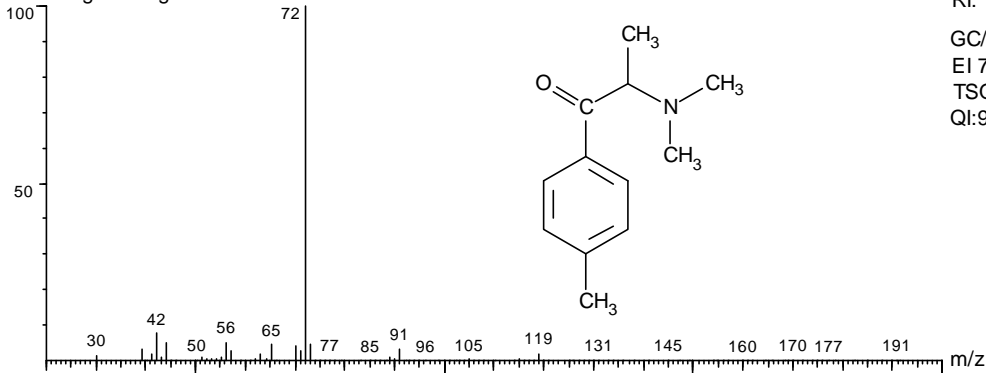
Bei allen 3 Verbindungen erkennbar sind starke aliphatische C-H-Valenzschwingungen im Bereich von  $2700 - 2970 \text{ cm}^{-1}$ , die N-C-Valenzschwingung tritt bei Verbindung 2 in Form von zwei Banden auf, bei Verbindung 1 und 3 jeweils nur in Form einer Bande. Die C=C(aromat.)-Valenzschwingung erscheint bei allen drei Verbindungen zwischen  $1603 - 1607 \text{ cm}^{-1}$ , die C-O-Valenzschwingung (Etherbindung) liegt bei den Verbindungen 2 und 3 zwischen  $1255 - 1260 \text{ cm}^{-1}$ . Die C=O-Valenzschwingung ( $1666 - 1685 \text{ cm}^{-1}$ ) ist bei allen drei Verbindungen deutlich ausgeprägt.

### 3.4 Massenspektren einiger Derivate

In den folgenden Abbildungen (Abb. 10 – 13) sind die EI-MS-Spektren der Formyl- (FORM), Acetyl- (AC), Propionyl- (PROP), Trifluoracetyl- (TFA), Perfluorpropionyl- (PFP), Heptafluorbutyryl- (HFB) und Trimethylsilyl-Derivate (TMS) sowie einiger N-alkylierter Derivate von Mephedron (1), Butylon (2) und Methylon (3) abgebildet. Die Trimethylsilylderivate ließen sich mit MSTFA nicht herstellen. Zur Derivatisierung war die Umsetzung mit BSTFA/10 % TMSCl notwendig.

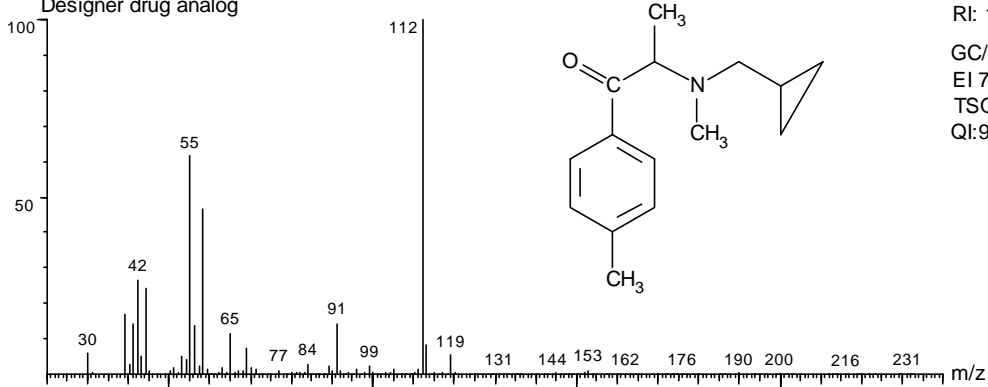
Mephedrone ME  
 N,N Dimethyl 1 (4 methylphenyl) 2 aminopropan 1 one  
 N Methylmephedrone, N,N Dimethyl 4 methylcathinone  
 Designer drug

MW:191,27312  
 MM:191,13101  
 $C_{12}H_{17}NO$   
 RI: 1471 (SE 30)



N (Cyclopropylmethyl)mephedrone  
 N,N Cyclopropylmethyl methyl 1 (4 methylphenyl) 2 aminopropan 1 one  
 N Cyclopropylmethyl 4 methylmethcathinone  
 Designer drug analog

MW:231.33788  
 MM:231.16231  
 $C_{15}H_{21}NO$   
 RI: 1753 (SE 30)



N Allylmephedrone  
 N,N Allyl methyl 1 (4 methylphenyl) 2 aminopropan 1 one  
 N Allyl 4 methylmethcathinone  
 Designer drug analog

MW:217,31100  
 MM:217,14666  
 $C_{14}H_{19}NO$   
 RI: 1605 (SE 30)

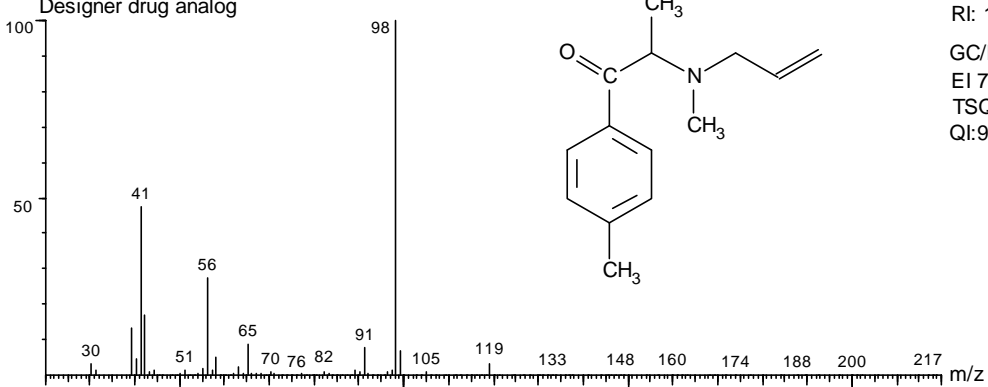


Abb. 10a. GC/MS-Spektren (EI, 70 eV) einiger N-alkylierter Derivate von Mephedron (1).

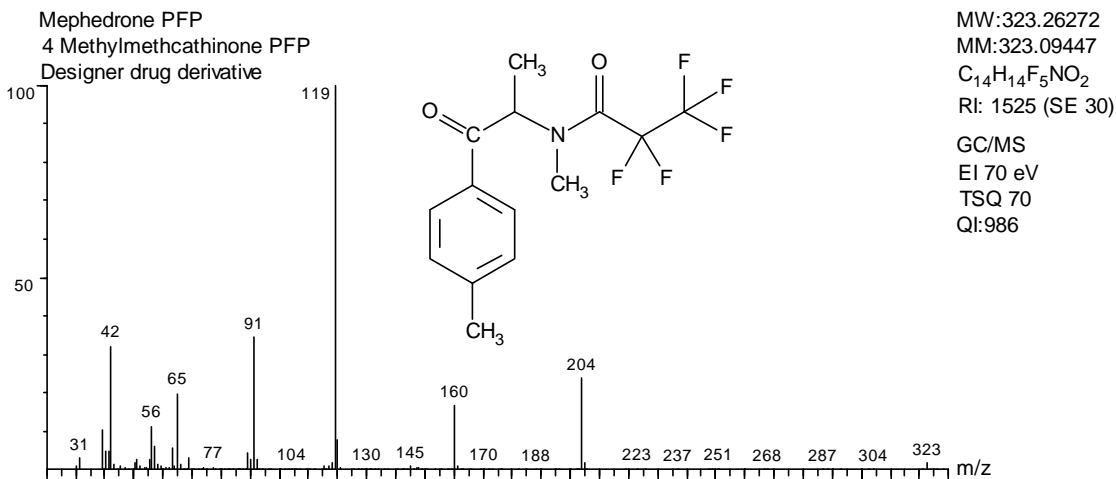
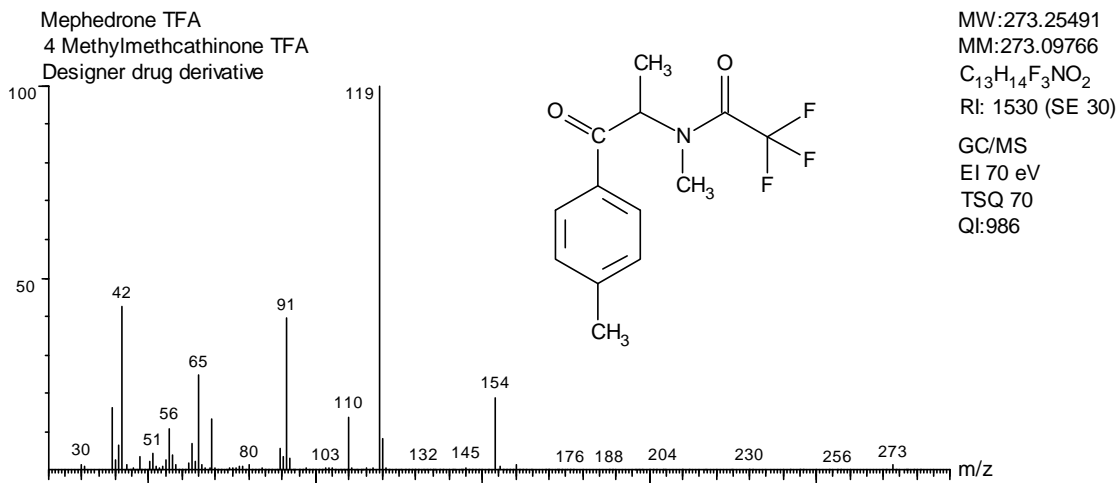
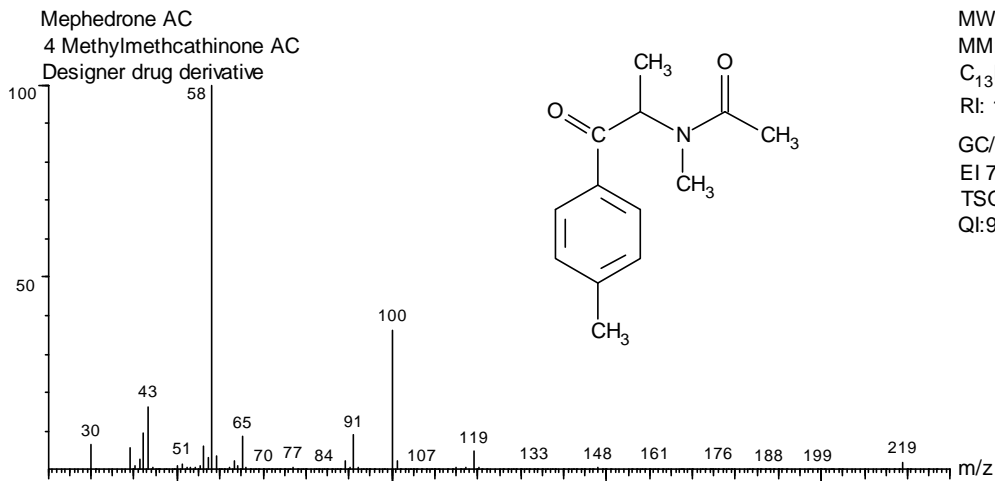
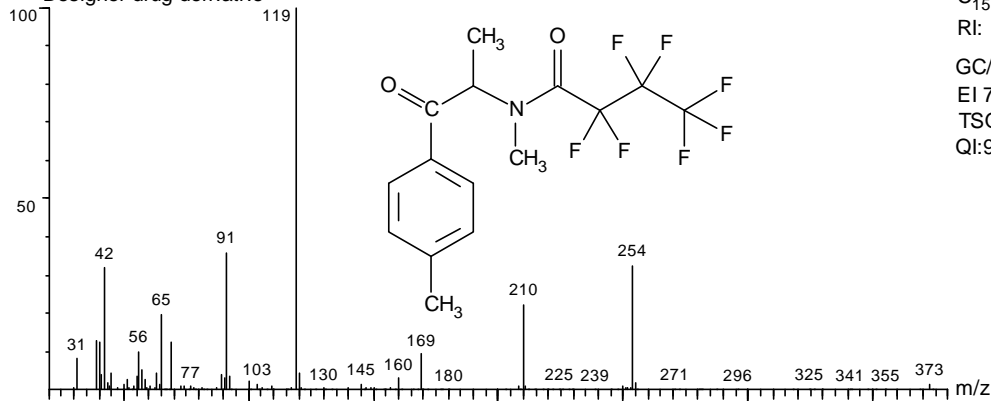


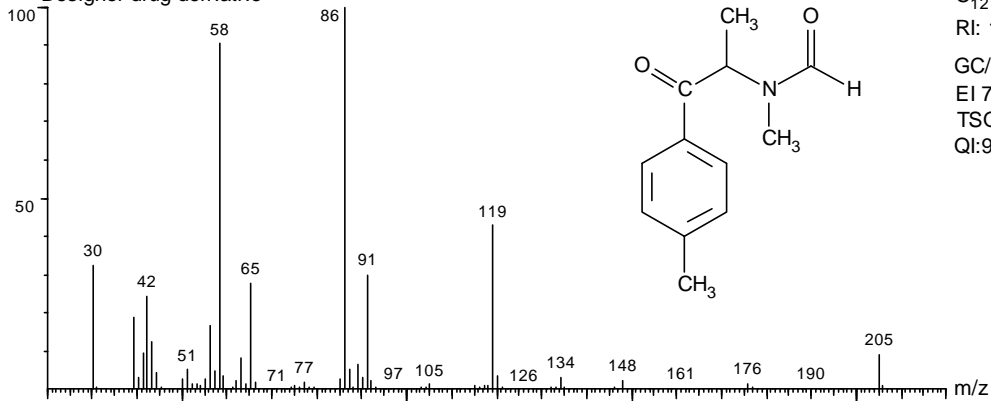
Abb. 10b. GC/MS-Spektren (EI, 70 eV) einiger acylierter Derivate von Mephedron (1).

Mephedrone HFB  
 4 Methylmethcathinone HFB  
 Designer drug derivative



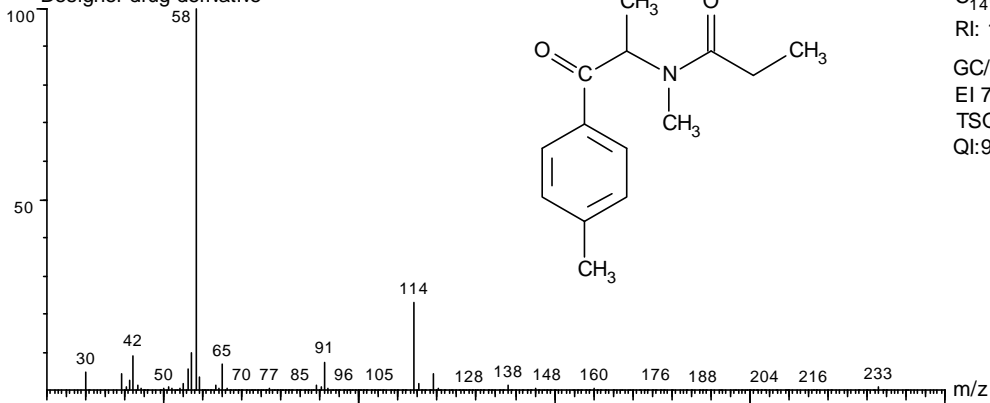
MW:373.27052  
 MM:373.09128  
 $C_{15}H_{14}F_7NO_2$   
 RI: 1557 (SE 30)  
 GC/MS  
 EI 70 eV  
 TSQ 70  
 QI:971

Mephedrone FORM  
 4 Methylmethcathinone FORM  
 Designer drug derivative



MW:205.25664  
 MM:205.11028  
 $C_{12}H_{15}NO_2$   
 RI: 1705 (SE 30)  
 GC/MS  
 EI 70 eV  
 TSQ 70  
 QI:981

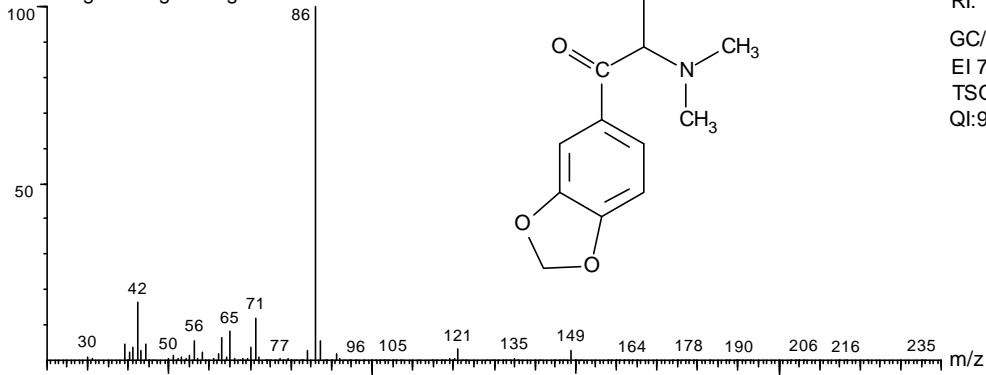
Mephedrone PROP  
 4 Methylmethcathinone PROP  
 Designer drug derivative



MW:233.31040  
 MM:233.14158  
 $C_{14}H_{19}NO_2$   
 RI: 1807 (SE 30)  
 GC/MS  
 EI 70 eV  
 TSQ 70  
 QI:990

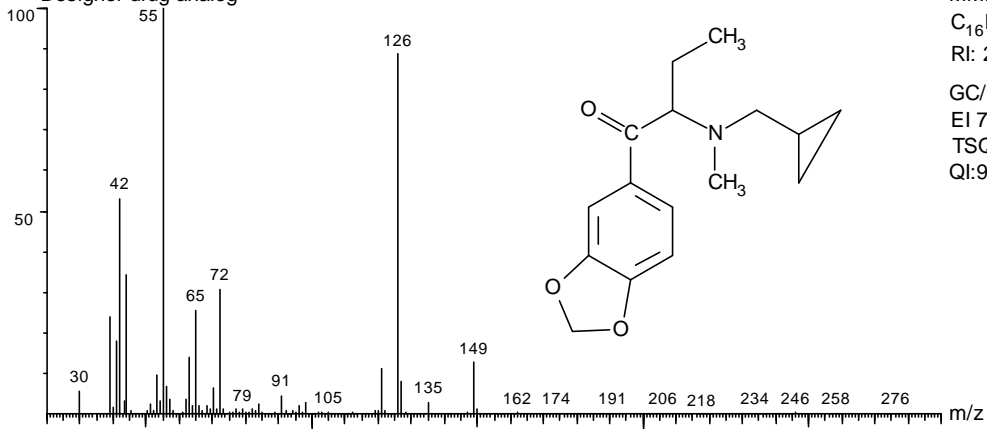
Abb. 10c. GC/MS-Spektren (EI, 70 eV) einiger acylierter Derivate von Mephedron (1).

Butylone ME  
2 Dimethylamino 1 (3,4 methylenedioxyphenyl)butan 1 one  
N Methylbutylone, bk MMBDB  
Designer drug analog



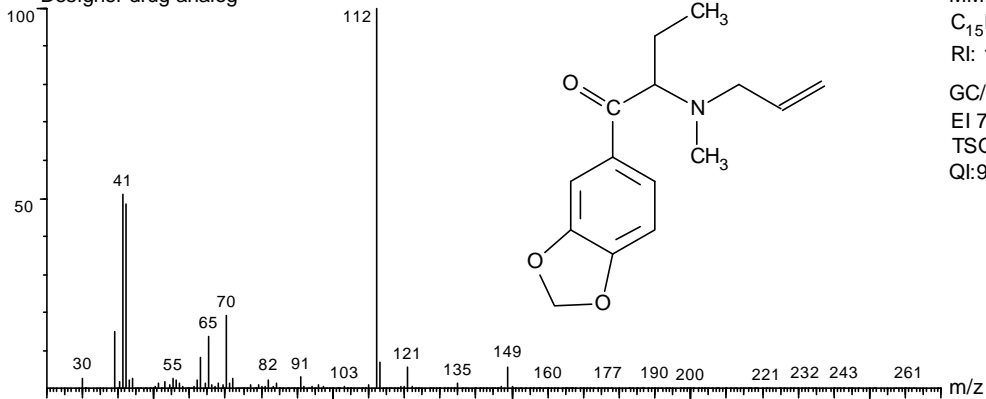
MW:235,28292  
MM:235,12084  
 $C_{13}H_{17}NO_3$   
RI: 1775 (SE 30)  
GC/MS  
EI 70 eV  
TSQ 70  
QI:992

N (Methylcyclopropyl)butylone  
Designer drug analog



MW:275,34768  
MM:275,15214  
 $C_{16}H_{21}NO_3$   
RI: 2075 (SE 30)  
GC/MS  
EI 70 eV  
TSQ 70  
QI:957

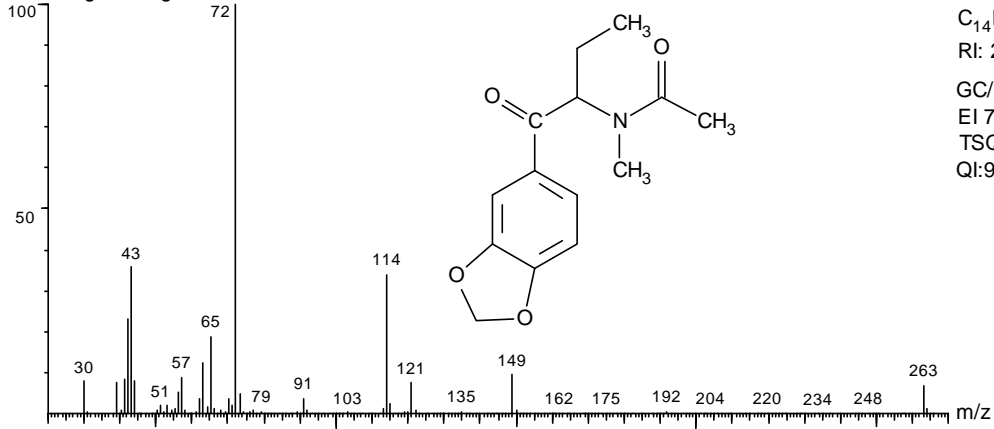
N Allylbutylone  
Designer drug analog



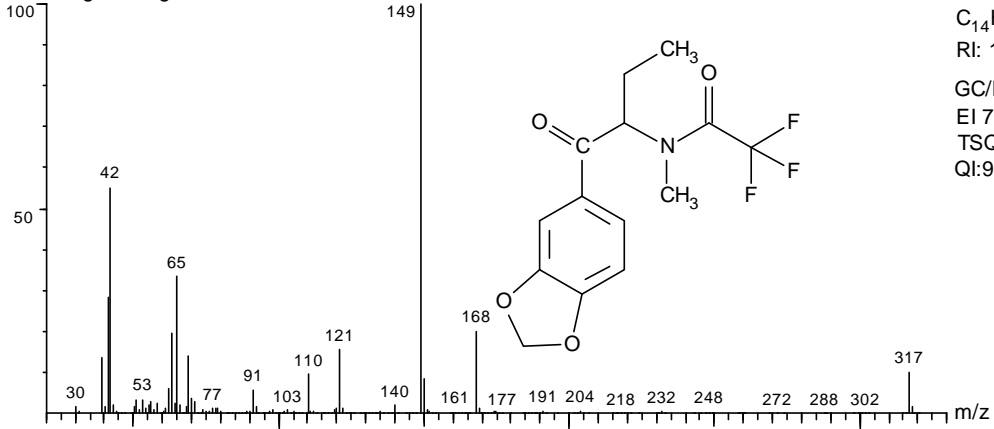
MW:261,32080  
MM:261,13649  
 $C_{15}H_{19}NO_3$   
RI: 1932 (SE 30)  
GC/MS  
EI 70 eV  
TSQ 70  
QI:989

Abb. 11a. GC/MS-Spektren (EI, 70 eV) einiger N-alkylierter Derivate von Butylon (2).

Butylone AC  
Designer drug derivative



Butylone TFA  
Designer drug derivative



Butylone PFP  
Designer drug derivative

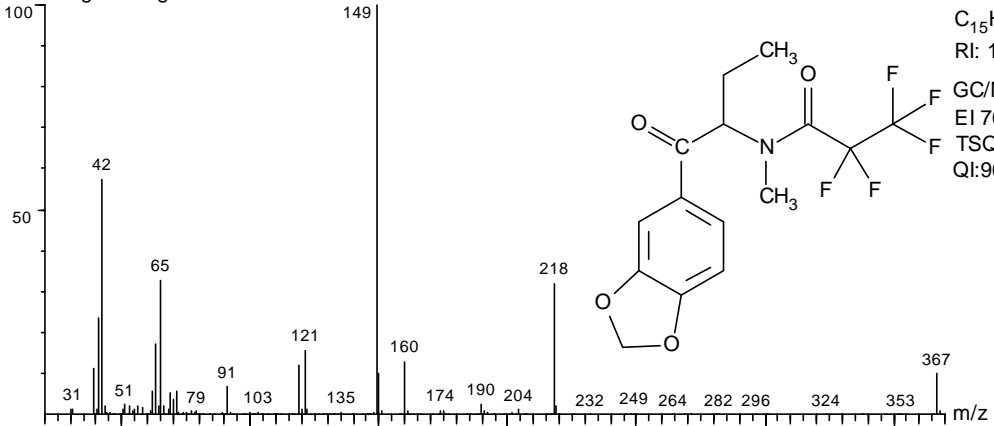
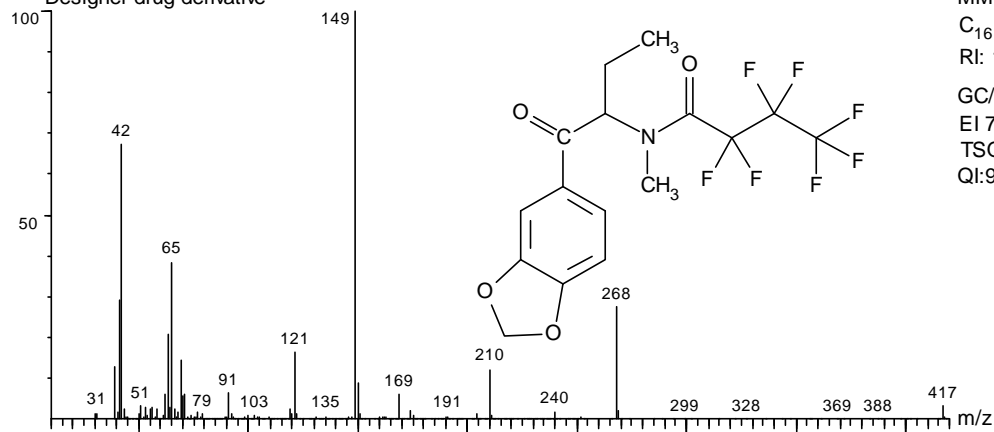


Abb. 11b. GC/MS-Spektren (EI, 70 eV) einiger acylierter Derivate von Butylon (2).

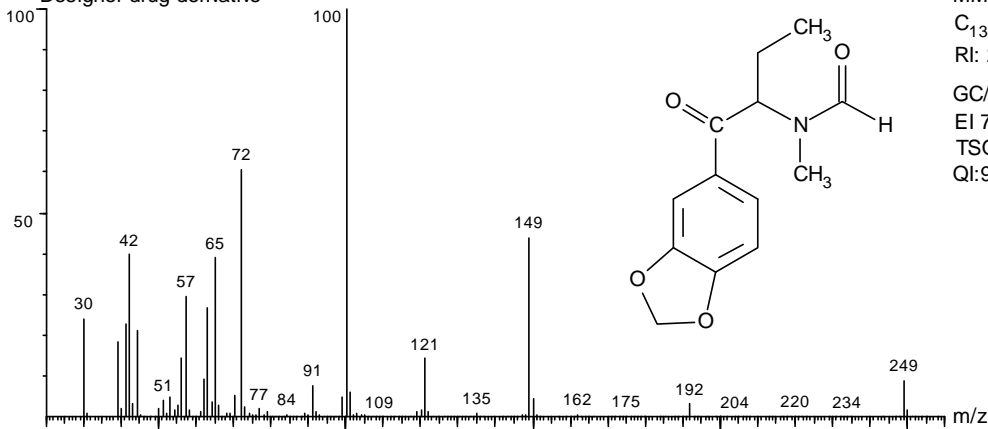


Butylone HFB  
Designer drug derivative



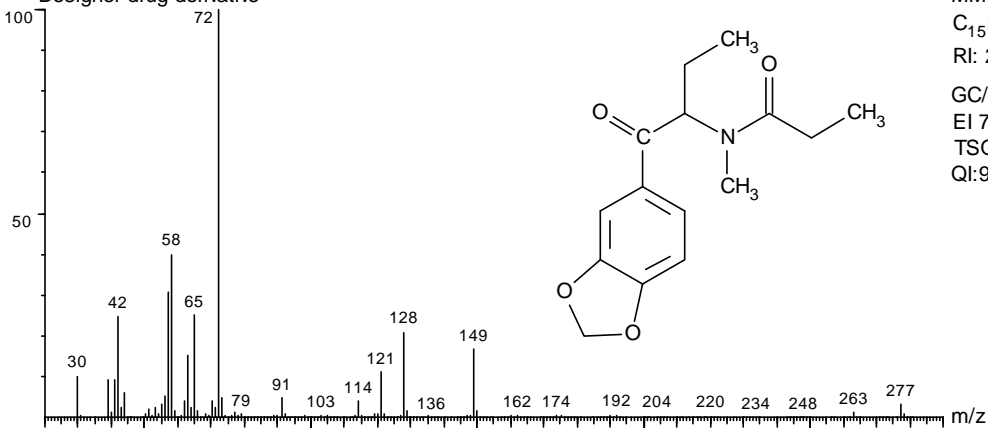
MW:417.28032  
MM:417.08111  
C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>F<sub>7</sub>NO<sub>4</sub>  
RI: 1848 (SE 30)  
GC/MS  
EI 70 eV  
TSQ 70  
QI:992

Butylone FORM  
Designer drug derivative



MW:249.26644  
MM:249.10011  
C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub>  
RI: 2065 (SE 30)  
GC/MS  
EI 70 eV  
TSQ 70  
QI:987

Butylone PROP  
Designer drug derivative



MW:277.32020  
MM:277.13141  
C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub>  
RI: 2140 (SE 30)  
GC/MS  
EI 70 eV  
TSQ 70  
QI:966

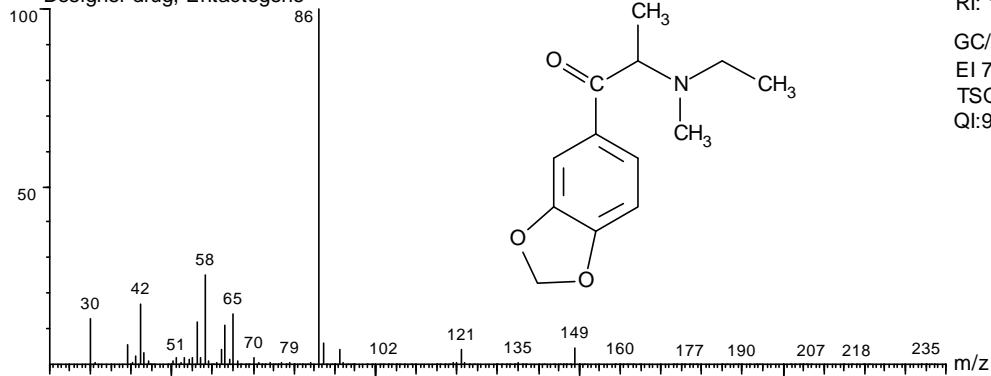
Abb. 11c. GC/MS-Spektren (EI, 70 eV) einiger acylierter Derivate von Butylon (2).

## Methylone ET

2 (N,N Ethyl methylamino) 1 (3,4 methylenedioxyphenyl)propan 1 one

N Ethylmethylone

Designer drug, Entactogene



MW:235.28292

MM:235.12084

 $C_{13}H_{17}NO_3$ 

RI: 1784 (SE 30)

GC/MS

EI 70 eV

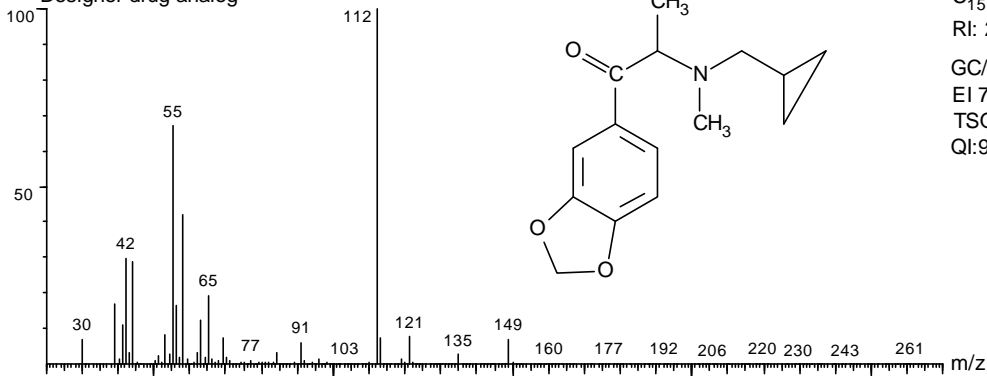
TSQ 70

QI:987

## N (Cyclopropylmethyl)methylone

2 (N,N Cyclopropylmethyl methylamino) 1 (3,4 methylenedioxyphenyl)propan 1 one

Designer drug analog



MW:261.32080

MM:261.13649

 $C_{15}H_{19}NO_3$ 

RI: 2016 (SE 30)

GC/MS

EI 70 eV

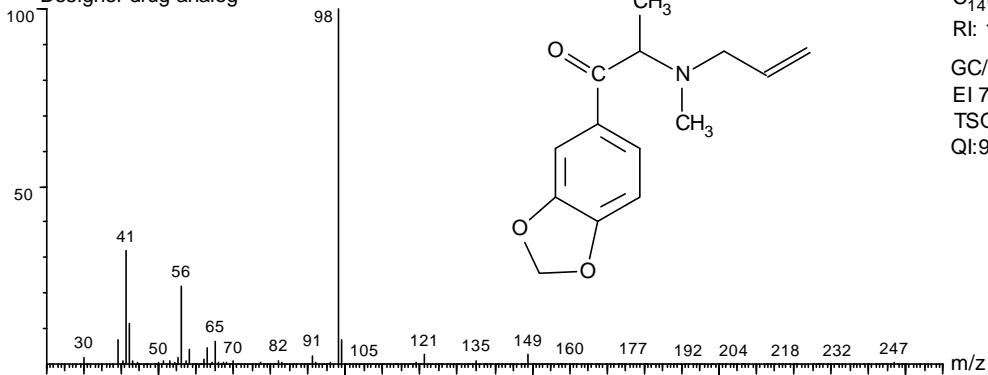
TSQ 70

QI:973

## N Allylmethylone

2 (N,N Allyl methylamino) 1 (3,4 methylenedioxyphenyl)propan 1 one

Designer drug analog



MW:247.29392

MM:247.12084

 $C_{14}H_{17}NO_3$ 

RI: 1865 (SE 30)

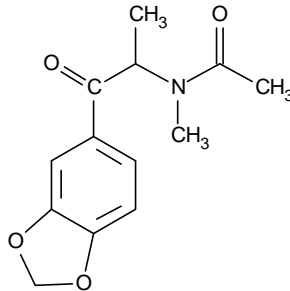
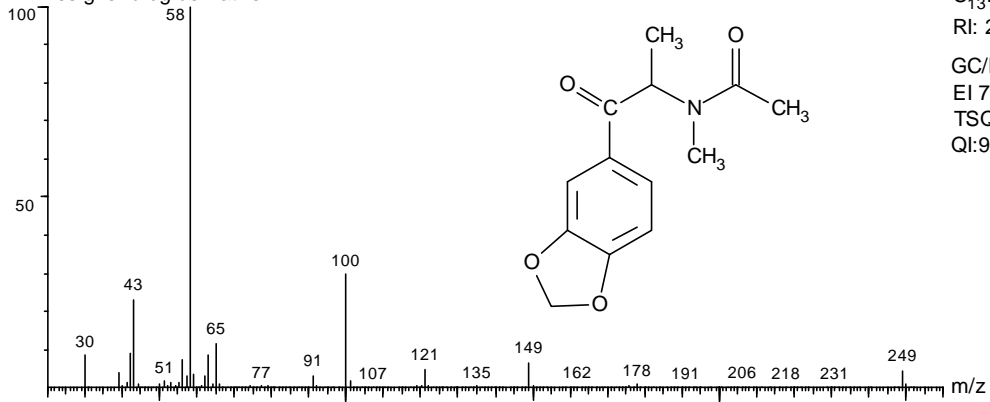
GC/MS

EI 70 eV

TSQ 70

QI:985

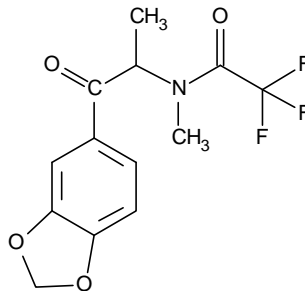
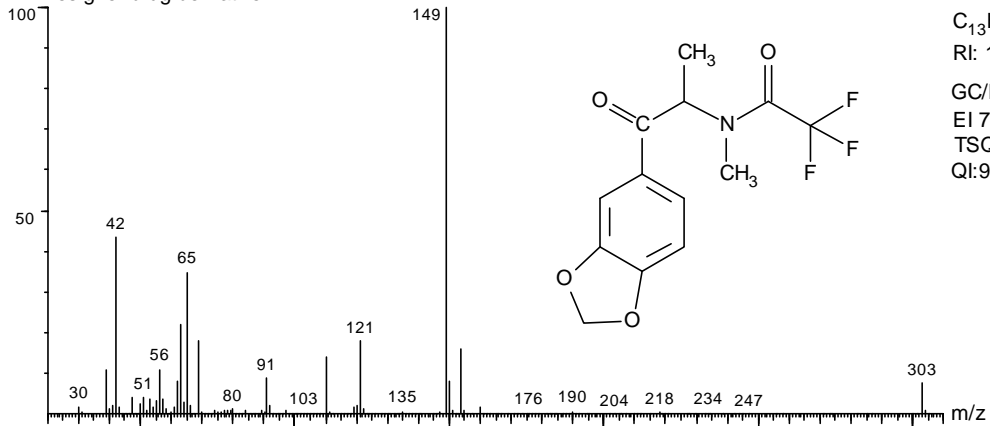
Methylone AC  
N Acetylmethylone  
Designer drug derivative



MW:249,26644  
MM:249,10011  
 $C_{13}H_{15}NO_4$   
RI: 2025 (SE 30)

GC/MS  
EI 70 eV  
TSQ 70  
QI:990

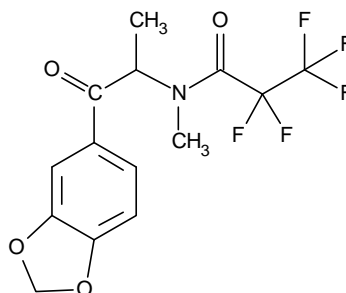
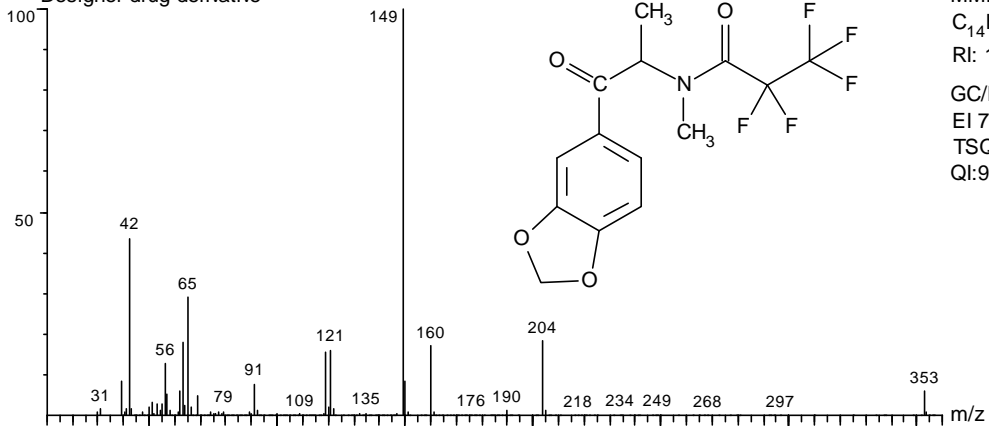
Methylone TFA  
Designer drug derivative



MW:303.23783  
MM:303.07184  
 $C_{13}H_{12}F_3NO_4$   
RI: 1773 (SE 30)

GC/MS  
EI 70 eV  
TSQ 70  
QI:989

Methylone PFP  
Designer drug derivative



MW:353.24564  
MM:353.06865  
 $C_{14}H_{12}F_5NO_4$   
RI: 1763 (SE 30)

GC/MS  
EI 70 eV  
TSQ 70  
QI:983

Abb. 12b. GC/MS-Spektren (EI, 70 eV) einiger acylierter Derivate von Methylon (3).

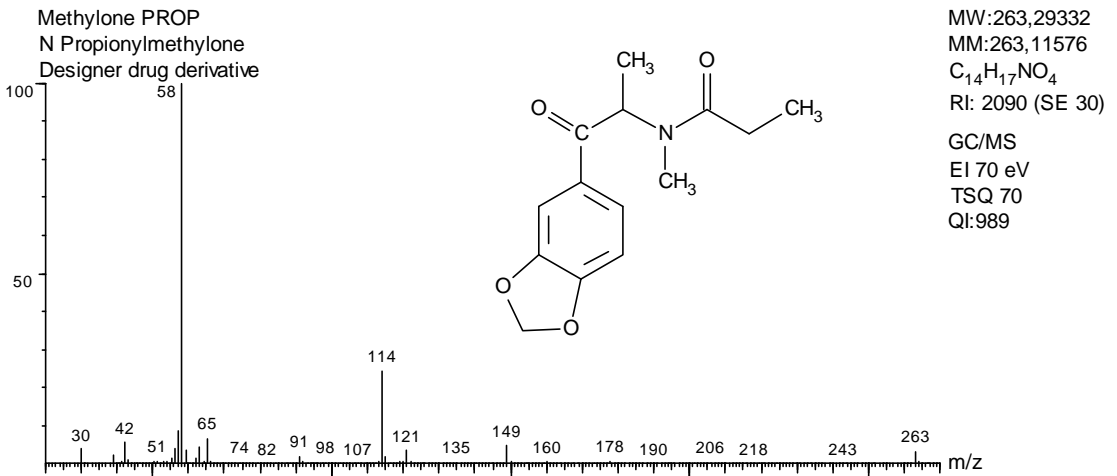
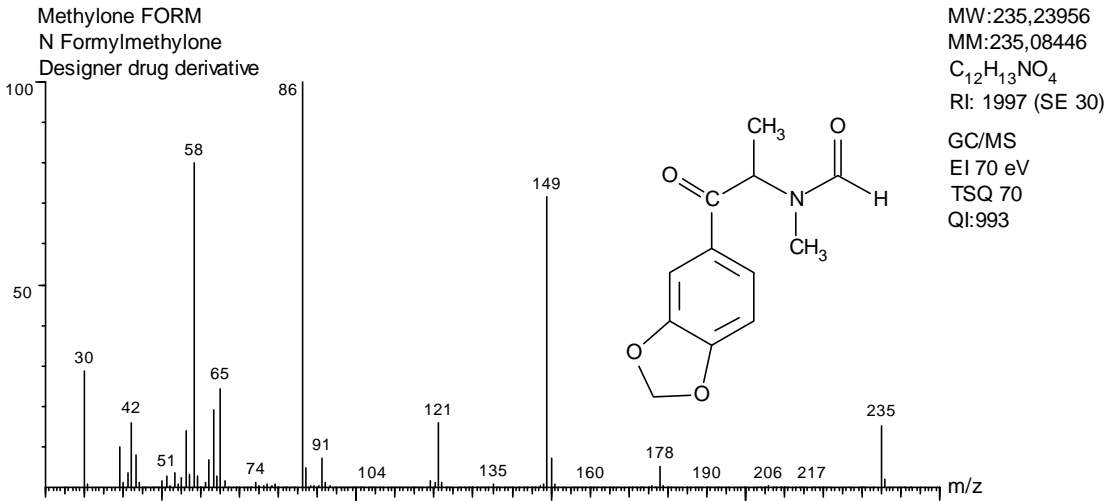
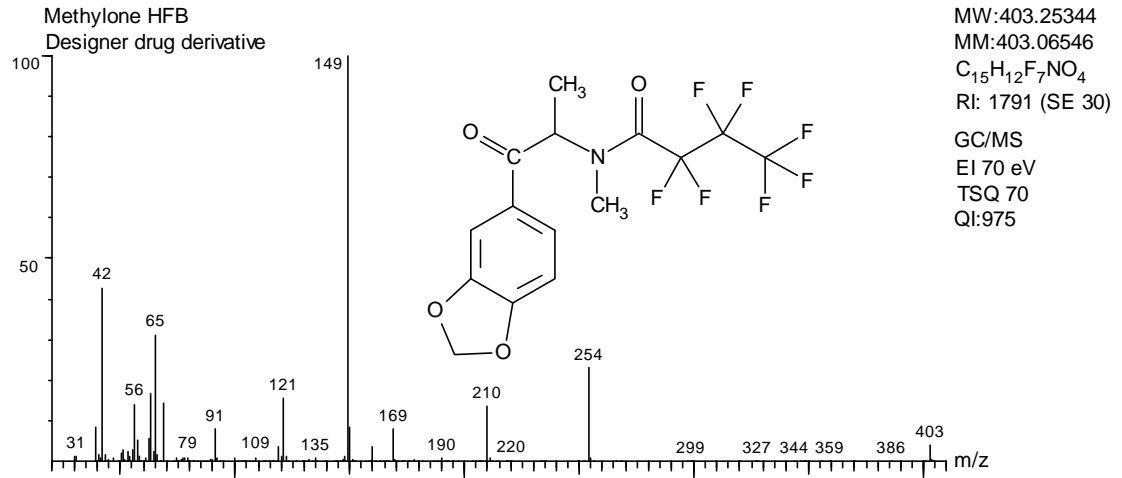


Abb. 12c. GC/MS-Spektren (EI, 70 eV) einiger acylierter Derivate von Methylon (3).

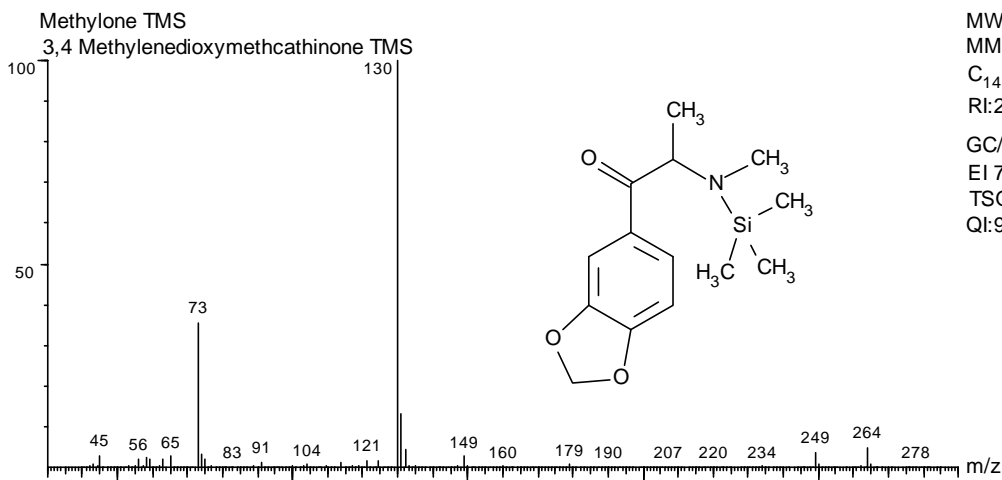
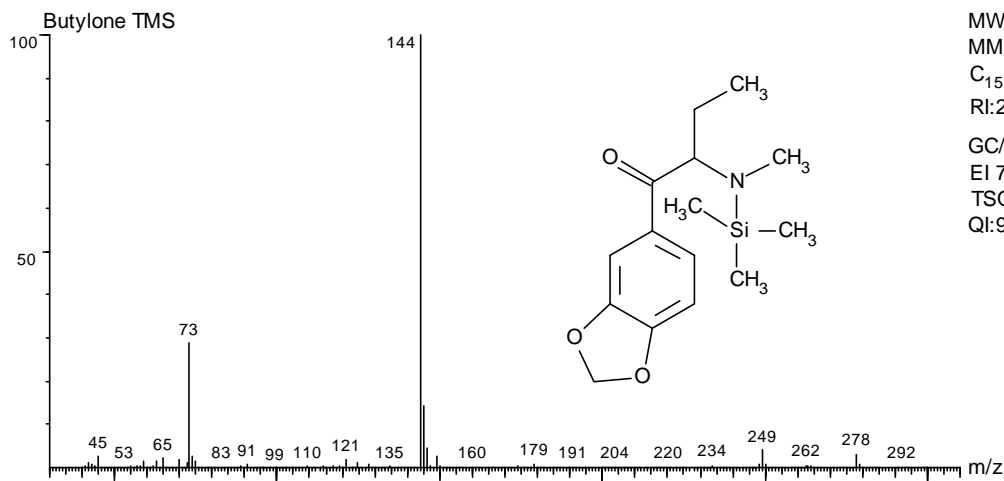
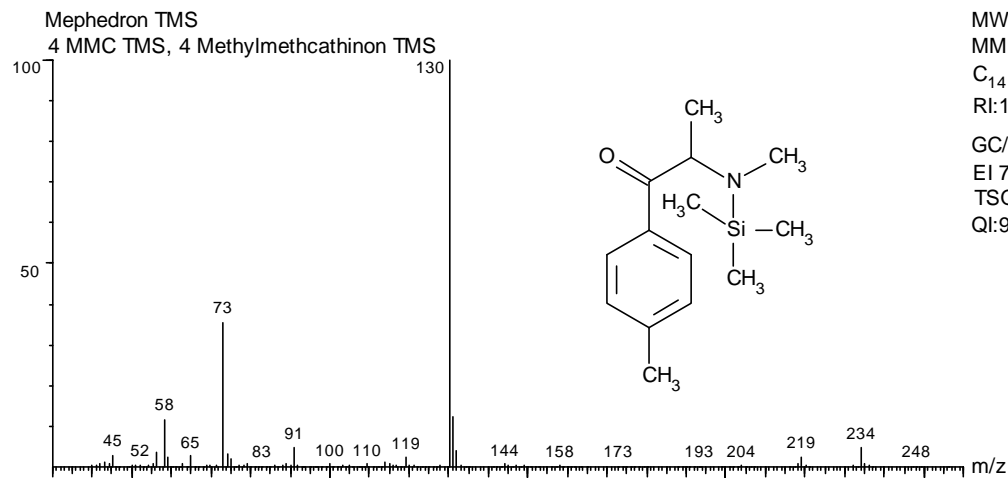


Abb. 13. GC/MS-Spektren (EI, 70 eV) der Trimethylsilyl-Derivate von Mephedron (1), Butylon (2) und Methylon (3).

#### 4. Literatur

- [1] De Durnaga S, Sanchez J. A homolog of ephedrine. Bull. Soc. Chim. Fr. 1929;45:284-286.
- [2] Schmauder HP, Groeger D, Schwalbe S. Ephedrine and its p-alkylated derivatives. Pharmazie 1969;24:735-745.
- [3] Kikura-Hanajiri R, Kawamura M, Uchiyama N, Ogata J, Kamakura H, Saisho K, Goda Y. Analytical data of designated substances (Shitei-Yakubutsu) controlled by the pharmaceutical affairs law in Japan, Part I: GC-MS and LC-MS. Yakugaku Zasshi 2008;128(6):971-979. (Article in Japanese)
- [4] Koeppe H, Ludwig G, Zeile K. Substituted phenyl- $\alpha$ -amino ketones, Ger. Patent Ger. 1967, DE 1242241; CAN 68:21701.
- [5] Zaitso K, Katagi M, Kamata HT, Miki A, Tsuchihashi H. Discrimination and identification of regioisomeric  $\beta$ -keto analogues of 3,4-methylenedioxyamphetamines by gas chromatography-mass spectrometry. Forensic Toxicol. 2008;26:45-51.
- [6] Dal Cason TA, Young R, Glennon RA. Cathinone: An investigation of several N-alkyl and methylenedioxy-substituted analogs. Pharmacol. Biochem. Behavior 1997;58(4): 1109-1116.
- [7] DalCason TA. The characterization of some 3,4-methylenedioxycathinone (MDCATH) homologs. Forensic Sci. Int. 1997;87:9-53.
- [8] Takahashi M, Nagashima M, Suzuki J, Seto T, Yasuda I, Yoshida T. Creation and application of psychoactive designer drugs data library using liquid chromatography with photodiode array spectrophotometry detector and gas chromatography-mass spectrometry. Talanta 2009;77:1245-1272.
- [9] Dawson PH, Sun WF. A round robin on the reproducibility of standard operating conditions for the acquisition of library MS/MS spectra using triple quadrupols. Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. 1984;55:155-170.
- [10] Junge Th, Rösner P, Westphal F. Product ion mass spectra of important organic ions, eine kostenlose Printversion der Datenbank kann bei den Autoren angefordert werden.
- [11] Rösner P, Junge Th. Investigation of the alkylamino group of aliphatic and arylaliphatic amines by collision-induced dissociation mass spectra of  $C_4H_{10}N^+$  immonium ions. J. Mass. Spectrom. 1996 ;31:1047-1053.
- [12] Rösner P, Junge Th. Structure elucidation of new designer drugs by daughter ion mass spectroscopy. In: Pragst F, Aderjan R (Hrsg.) XII. GTFCh-Symposium in Mosbach, Verlag Dr. Dieter Heppenheimer, Heppenheimer, 2001:130-142.