

# Vollständige Strukturaufklärung von N-Hydroxyethyl-3,4-MDA und eines Oxazolidinanalogen mittels Tochterionenspektroskopie aus einem Tablettenextrakt

Folker Westphal, Thomas Junge, Peter Rösner, Robert Wennig

## Abstract

Concerning the results of GC-MS analysis (EI 70 eV) an alkaline ether-extract of an ecstasy tablet seized in 2004 in Luxembourg contained 3,4-MDMA, caffeine and two other unknown compounds with hints to methylenedioxyamphetamine-like substructures. The molecular weights of the unknowns were determined by chemical ionisation with methane as reagent gas. The structures of these two compounds have been elucidated by analysis of the extract with GC/MS/MS. Product ion spectroscopy was applied for structural determination of the fragments produced by electron ionisation and chemical ionisation. By comparing the product ion spectra with spectra of a product ion mass spectra library an unequivocal structural assignment of isobaric but structural different fragments was possible. The substitution pattern of the aromatic ring and at the  $\alpha$ -carbon atom of the amino moiety as well as the substitution of the amino moiety were identified and so the full structure of both components could be deduced by GC/MS/MS analysis only. One of the compounds was N-Hydroxyethyl-3,4-MDA (MDHOET). The second compound was N-[1-(3,4-Methylenedioxyphenyl)prop-2-yl]oxazolidine. The results were proved by synthesis of the compounds in microscale starting from 3,4-MDA and GC/MS/MS analysis of the reaction products. The case again demonstrates the power of tandem mass spectroscopy for identification of amphetamine like compounds in complex mixtures without the necessity of prior purification steps.

## 1. Einleitung

Die Strukturaufklärung von so genannten Designerdrogen des Amphetamin-, Phenethylamin-, 2-Butanamin-Typs stellt aufgrund des Erfindungsreichtums der illegal synthetisch arbeitenden Chemiker eine anspruchsvolle Aufgabe für die Chemiker von Polizeibehörden dar. Mittels der Tochterionenspektroskopie lassen sich unter den Bedingungen der Elektronenstoßionisation oder der Chemischen Ionisation mithilfe einer unter standardisierten Bedingungen erstellten Tochterionenspektren-Bibliothek die Strukturen von Phenethylaminen in der Regel allein mit diesem Verfahren vollständig aufklären [1-7] oder bei verwandten Verbindungen die Alkylaminopartialstruktur eindeutig bestimmen [8].

Im Jahr 2004 wurden in Luxemburg 300 weiße, braun gefleckte Tabletten mit einer Bruchrille und einem €-Logo mit einem Einzelgewicht von 275 mg sichergestellt (Abb. 1). Die GC-MS-Untersuchung erbrachte neben Spuren von Piperonylmethylketon und 3,4-Methylenedioxyamphetamin (MDA) die Anwesenheit von 3,4-Methylenedioxyamphetamin (MDMA) und Coffein sowie zweier zunächst unbekannter Verbindungen im Chromatogramm des basischen Etherextraktes. Diese Arbeit beschreibt die vollständige Strukturaufklärung dieser beiden Verbindungen mithilfe der Tochterionenspektroskopie (GC/MS/MS).



Abb. 1: Sichergestellte Tabletten mit €-Logo

## 2. Material und Methoden

Eine Probe von ca. 200 mg des sichergestellten pulverisierten Tablettenmaterials aus Luxemburg wurde zur Analyse zur Verfügung gestellt. Alle benutzten Chemikalien und Lösungsmittel wurden in p.a.-Qualität erworben. 2,3-Methylenedioxyethylamphetamin (2,3-MDE) wurde nach Casale et al. synthetisiert [9].

### ***Probenvorbereitung:***

Zur GC-MS-Analyse wurden 5 mg des Pulvers in 1 ml Wasser suspendiert, mit 5%iger Natronlauge alkalisiert und mit 2 ml Diethylether extrahiert. 1 µl dieses Extraktes wurde in das GC-MS-System injiziert.

### ***Geräte:***

Die Analysen erfolgten auf einem GC-MS-System bestehend aus einem Varian Gaschromatograph (3400 CX) mit Autosampler CTC 200 gekoppelt mit einem TSQ70 Triple-Quadrupol-Massenspektrometer der Firma Thermo-Finnigan und einer DEC-Station 2100 zur Datenaquisition.

### ***GC-Parameter:***

Die Aufgabe erfolgte splittless. Die Injektortemperatur betrug 280 °C. Trägergas war Helium. Für die Trennung wurde eine Fused Silica DB-1 Säule der

Firma J&W, Länge 30 m, Innendurchmesser 0,25 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 15 min gehalten wurde. Die Temperatur der Transferline zum Massenspektrometer betrug 280 °C.

#### ***MS-Parameter:***

Es wurde ein Massenbereich von 30 – 600 Dalton unter Auslassung der Massen  $m/z = 32$  bis 38 mit einem Scan pro Sekunde gemessen. Zur Aufnahme der Elektronenstoß-Ionisations (EI)-Massenspektren wurde eine Ionisationsenergie von 70 eV bei einer Emissionsstromstärke von 200 µA verwendet. Die Temperatur der Ionenquelle betrug 150 °C. Die Chemische Ionisation (CI) wurde mittels Methan als Reaktandgas bei einem Druck von 1.5 mmTorr bei sonst gleichen Ionisationsbedingungen durchgeführt.

Bei der Tochterionenspektroskopie im EI- und im CI-Modus (EI-MS/MS, CI-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 [10]. Dies gewährleistet die Reproduzierbarkeit der aufgenommenen Tochterionenspektren und die Nutzung einer Tochterionenspektren-Bibliothek zur Identifizierung der Struktur der Tochterionen [11].

#### ***Synthese der Vergleichssubstanzen im Mikromaßstab:***

*N*-(2-Butyl)aminoethanol: Ein Tropfen (ca. 10 µl) 2-Butylbromid und ein Tropfen Aminoethanol wurden in einem GC-Vial zusammengegeben und bei 80 °C 2 h erhitzt. Das Rohprodukt wurde mit 5 ml Ethanol verdünnt und 1 µl zur Analyse in das GC/MS-System injiziert.

*N*-(2-Butyl)oxazolidin: 500 µl der obigen ethanolischen Lösung von *N*-(2-Butyl)aminoethanol wurden mit einem Tropfen 40%iger wässriger Formaldehydlösung gemischt. Das Rohprodukt wurde mit 2 ml Diethylether extrahiert und 1 µl des Extraktes zur Analyse in das GC/MS-System injiziert.

*N*-(2-Hydroxyethyl)-3,4-methylenedioxyamphetamin: 2 mg 3,4-Methylenedioxyamphetamin-Hydrochlorid wurden in einem GC-Vial mit 1 mg KOH und 10 µl einer Lösung von 20 µl 2-Chlorethanol in 200 µl Diethylether zusammengegeben und bei 80 °C 0,5 h erhitzt. Das Rohprodukt wurde mit 2 ml Diethylether extrahiert und 1 µl des Extraktes zur Analyse in das GC/MS-System injiziert.

*N*-[1-(3,4-Methylenedioxy)prop-2-yl]oxazolidin:

Syntheseweg 1: 1 ml der etherischen *N*-(2-Hydroxyethyl)-3,4-methylenedioxy-amphetamin-Lösung wurde mit einem Tropfen 40%iger wässriger Formaldehydlösung kräftig geschüttelt und 1 µl der Etherphase zur Analyse in das GC/MS-System injiziert.

Syntheseweg 2: 1 ml des basischen Etherextraktes des Tablettenmaterials wurde mit einem Tropfen 40%iger wässriger Formaldehydlösung kräftig geschüttelt und 1 µl der Etherphase zur Analyse in das GC/MS-System injiziert.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Abb. 2 zeigt das Totalionenchromatogramm (EI, 70 eV) des basischen Etherextraktes des Tablettenpulvers. Neben Spuren von Piperonylmethylketon (PMK) und 3,4-MDA wurden als weitere Substanzen 3,4-MDMA und Coffein identifiziert. Außerdem zeigt das Totalionenchromatogramm zwei Peaks bei 11.00 min (Retentionsindex (RI): 1814) und bei 11.55 min (RI: 1880), die mithilfe der vorhandenen Datenbanken nicht identifiziert werden konnten.

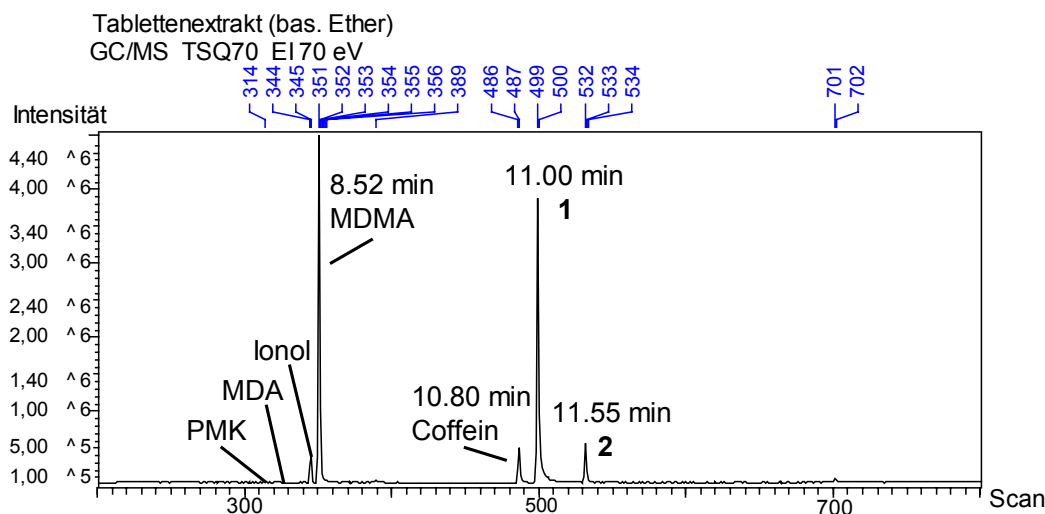


Abb. 2: Totalionenchromatogramm des bas. Tablettenextrakts (EI, 70 eV)

#### **Substanz 1**

Die Massenspektren von **1** unter den Bedingungen der Elektronenstoßionisation und der Chemischen Ionisation sind in Abb. 3 dargestellt. Das EI-Spektrum (Abb. 3 oben) zeigt ein Immoniumin mit  $m/z = 30$ , ein Indikator für ein stickstoffhaltiges Molekül. Dies wird durch die gerade Masse des protonierten Molekülions (Pseudomoleküliion,  $[M+H]^+$ ,  $m/z = 224$ ) im CI-Spektrum (Abb. 3 unten) mit seinen typischen Anlagerungsprodukten bei  $m/z = 252$   $[M+C_2H_5]^+$  und  $m/z = 264$   $[M+C_3H_5]^+$  bestätigt. Das Molekulgewicht von **1** beträgt demnach 223

Dalton. Das EI-Spektrum zeigt den Basispeak bei  $m/z = 88$ . Dieses Fragment ist der Immoniumionenserie ( $C_nH_{2n+2}N^+$ : 30, 44, 58, 72, 86 ...) mit zwei zusätzlichen Masseneinheiten zuzuordnen. Dieses deutet auf ein Sauerstoffatom im Immoniumion hin. Sauerstoff als Bestandteil von **1** wird auch durch die Abspaltung von 18 Masseneinheiten (Wasser) aus dem Pseudomolekulation im CI deutlich ( $224 \rightarrow 206$ ). Weiterhin zeigen die EI- und CI-Spektren die Fragmente  $m/z = 135$  und  $m/z = 163$ . Diese können das Methylenedioxybenzyl-Kation bzw. das Methylenedioxyhomobenzyl-Kation repräsentieren, die typische Fragmente für Verbindungen mit Methylenedioxy-Partialstruktur darstellen.

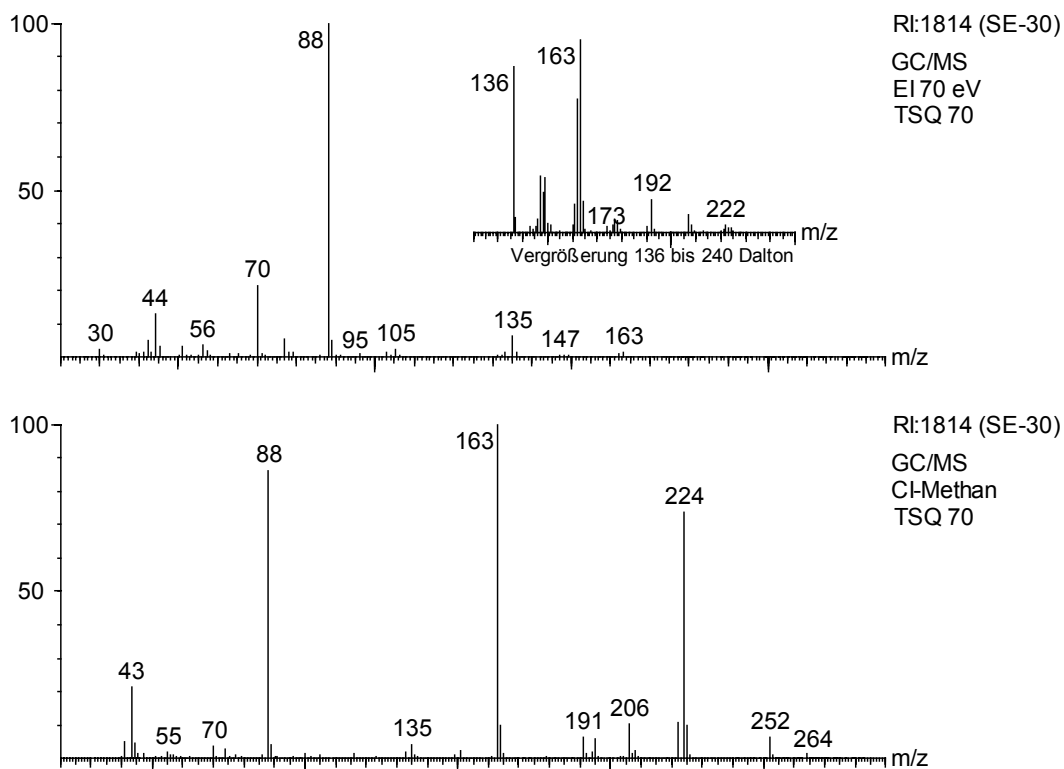


Abb. 3: EI (70 eV)-Spektrum (oben) und CI (Methan)-Spektrum (unten) von Verbindung **1**

Als mögliche Verbindungen für ein methylenedioxy-substituiertes Amin mit der Molmasse 223 und einem Immoniumion der Masse 88 kommen nur die in Abb. 4 gezeigten Amine infrage. Andere Verteilungen der Substituenten ergäben kein Immoniumion mit der Masse 88, könnten kein Wasser aus dem Aminosubstituenten abspalten oder ergäben kein Methylenedioxyhomobenzyl-Kation mit der Masse 163. Die Reihen A – C und D – E unterscheiden sich nur durch die Anordnung des Methylenedioxyringes im Aromaten.

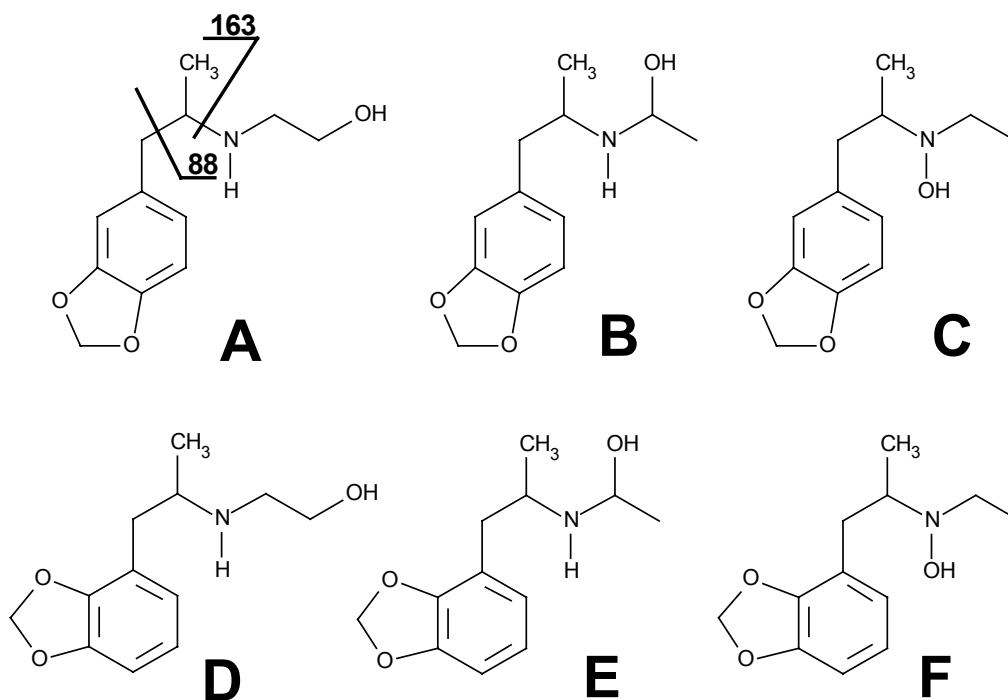


Abb. 4: Strukturmöglichkeiten für **1** nach den bisherigen Ergebnissen

Die N-Hydroxy-Verbindungen **C** und **F** schieden von vornherein aus, da die EI-Spektren dieser Verbindungen in der MS-Datenbank vorhanden waren und nicht mit denen von **1** übereinstimmten.

Zur Aufklärung von Phenethylaminen und Methylenedioxyphenethylaminen wurde von Rösner et al. [2,3,5] ein tochterionenspektroskopisches Verfahren entwickelt, das es gestattet, sowohl die Aromatenpartialstruktur als auch die alkylsubstituierte Aminopartialstruktur vollständig mithilfe der Tochterionenspektroskopie aufzuklären. In Abb. 5 ist das zugrunde liegende Prinzip dieses Verfahrens dargestellt. Es fußt auf der Bildung unterschiedlicher Ionenpezies (odd electron ion/even electron ion) bei der EI- bzw. CI-Ionisierung und der sich daran anschließenden unterschiedlichen Hauptzerfallswege dieser Ionen.

Während sich bei der EI ein Radikalkation (odd electron ion) bildet, entsteht bei der CI ein Kation (even electron ion). Das Radikalkation nach EI zerfällt hauptsächlich durch  $\alpha$ -Spaltung zu einem Immoniumion, das aufgrund seiner Ladung als massenspektrometrisches Fragment registriert wird, und einem neutralen Radikal mit dem aromatischen Teil des Moleküls. Das alkylsubstituierte Immoniumion bildet dabei die homologe Fragmentmassenreihe 30, 44, 58, 72, 86 ... ( $C_nH_{2n+2}N^+$ ). Das Immonium ist das intensivste Fragment in den Spektren von Phenylethylaminderivaten. Das Kation nach der CI zerfällt hauptsächlich durch einen induktiven Bindungsbruch unter Abspaltung des neutralenamins zu einem

Methylenedioxyhomobenzyl-Kation (bei den Amphetaminabkömmlingen bildet sich ein Fragment mit  $m/z = 163$ ).

Das Immonium und das Methylenedioxyhomobenzyl-Kation können nach Stoß mit Argonatomen und Aufnahme der resultierenden Tochterionenspektren strukturell aufgeklärt werden. Hierzu werden die Tochterionenspektren mit einer unter normierten Bedingungen aufgenommenen Tochterionenspektren-Datenbank abgeglichen. Es hat sich gezeigt, dass unterschiedliche Tochterionenspektren auch eine unterschiedliche Struktur der sie erzeugenden Ausgangsionen voraussetzen [2, 3, 5]. Damit lassen sich beide Molekülbruchstücke (Aromatenteil mit Alkylseitenkette und Methylenedioxy substitution sowie Aminoteil mit  $\alpha$ -C-Atom inklusive dessen Substitutionsmuster) bestimmen. Durch Zusammenfügung der überlappenden Molekülbruchstücke lässt sich anschließend die Struktur der Muttersubstanz ableiten.

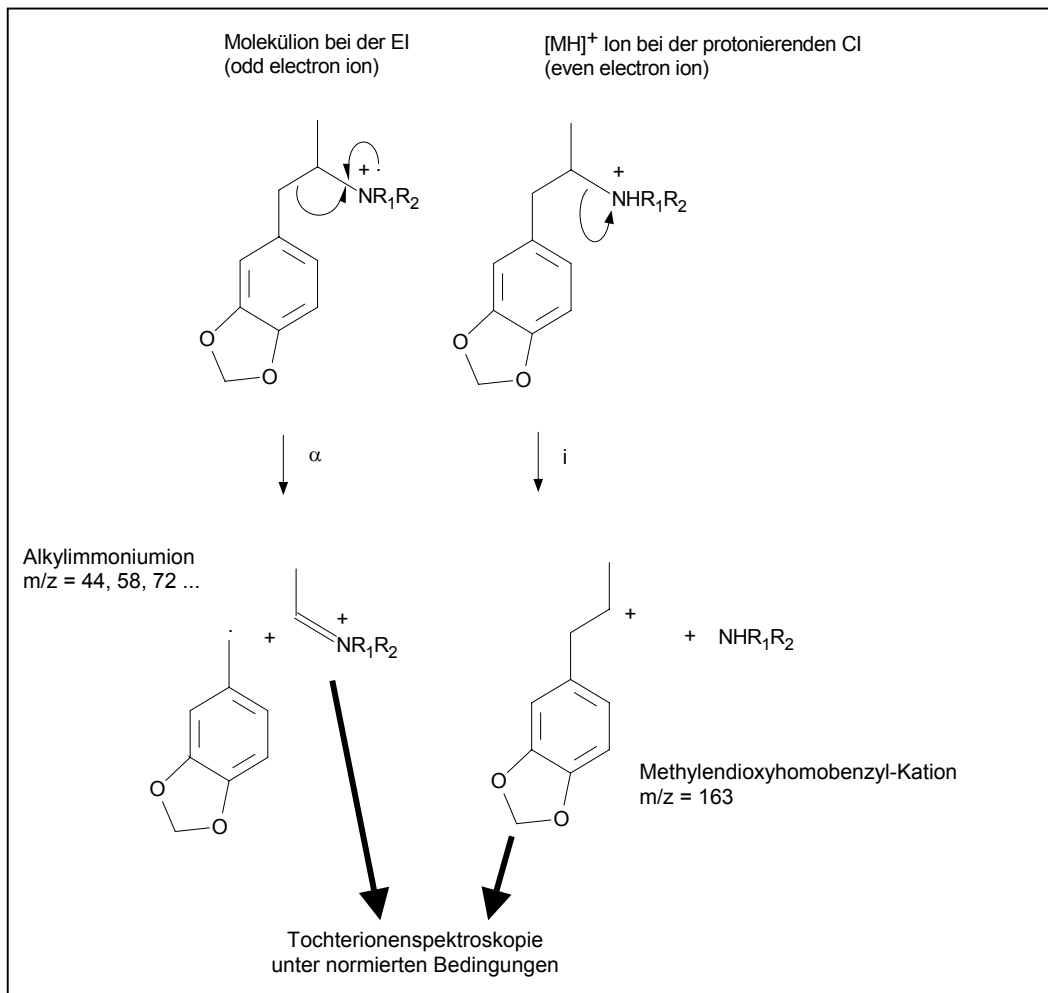


Abb. 5: Zerfall von substituierten Amphetaminen nach EI und CI

Substanz **1** aus dem Tablettenextrakt zeigte im Spektrum nach Chemischer Ionisation ein intensives Bruchstück mit  $m/z = 163$ , sodass eine Methylenedioxyhomobenzylpartialstruktur für die Verbindung **1** nahelag (Abb. 3 unten). Abb. 6 zeigt die Tochterionenspektren nach Stoß des Fragments mit der Masse  $m/z = 163$ , gewonnen nach CI der Muttersubstanz, von 2,3-MDE (A), 3,4-MDE (B) und der Verbindung **1** (C).

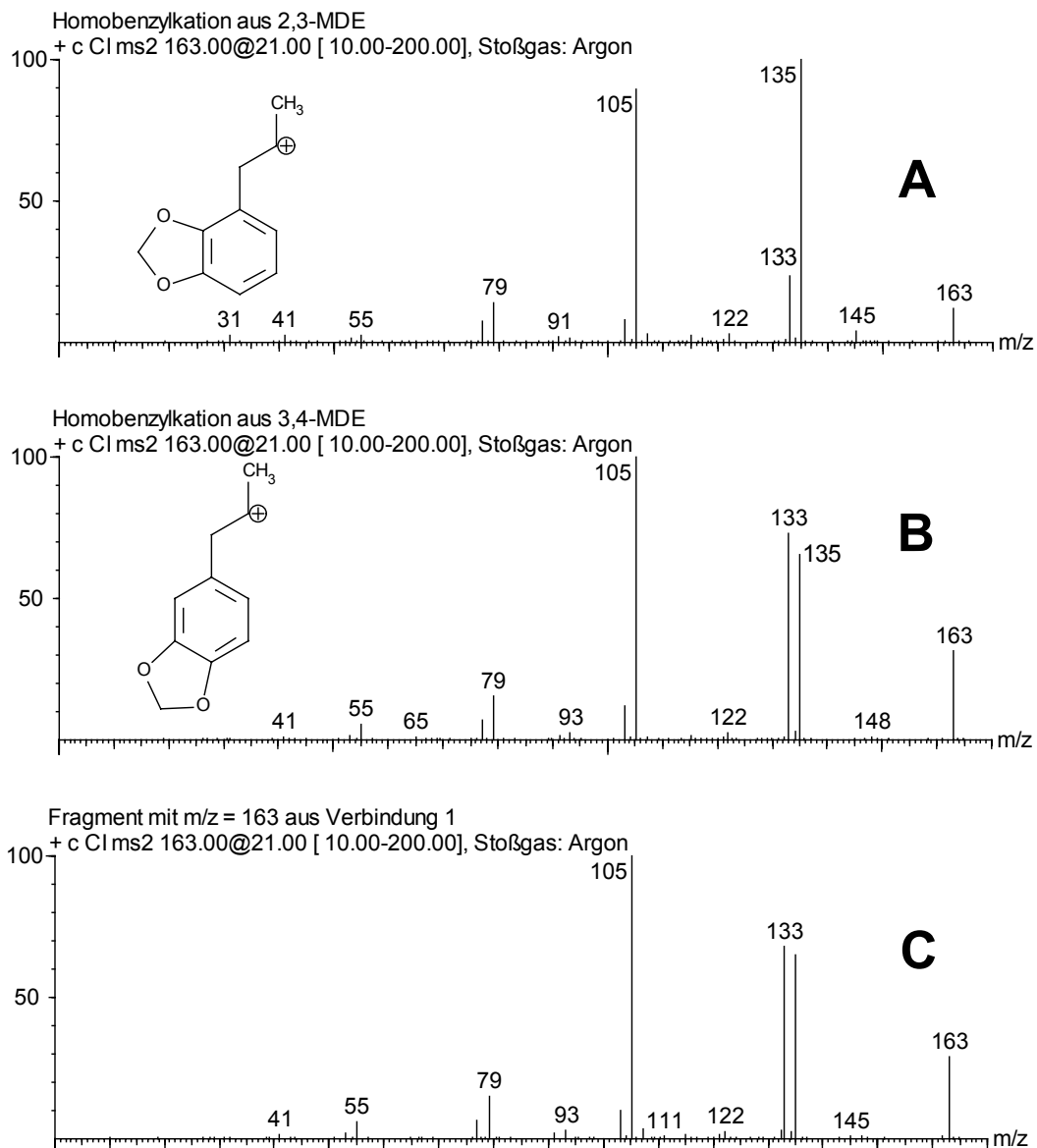


Abb. 6: Tochterionenspektren des Homobenzylkations aus 2,3-MDE (A), 3,4-MDE (B) und des Fragments mit  $m/z = 163$  aus Verbindung **1** (C)



Die Tochterionenspektren der stellungsisomeren Methylenedioxyhomobenzyl-Kationen A + B (Abb. 6) unterscheiden sich charakteristisch in dem Intensitätsverhältnis der Fragmente mit  $m/z = 133$  und  $m/z = 135$ . Dies ist unabhängig davon, aus welchem N-substituierten Methylenedioxyamphetamin das Methylenedioxyhomobenzyl-Kation mit  $m/z = 163$  gewonnen worden ist [12]. Daraus ergibt sich, dass die unbekannte Verbindung **1** eine 3,4-Methylenedioxy-Partialstruktur besitzen muss (Abb. 6 B und C) und damit entweder die Struktur A oder B in Abb. 4 besitzt.

Zur Aufklärung der Aminopartialstruktur von **1** wurde aus 2-Butylbromid und Aminoethanol das N-(2-Butyl)aminoethanol hergestellt. Das intensive Immonium mit  $m/z = 88$ , das erwartungsgemäß unter EI-Bedingungen im Spektrum des N-(2-Butyl)aminoethanols erscheint (Abb. 7), wurde mit Argon gestoßen und das Tochterionenspektrum gemessen (Abb. 8 oben).

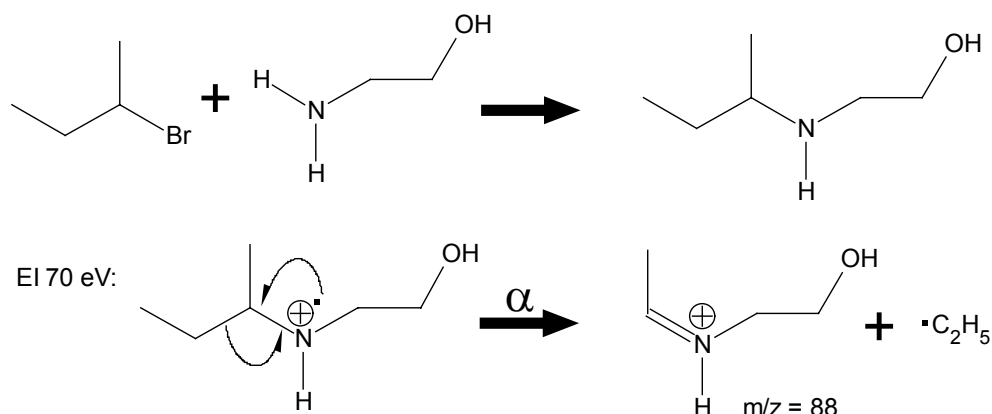


Abb. 7: Herstellung und Zerfall von N-(2-Butyl)aminoethanol

Ebenso wurde das Immoniumion mit  $m/z = 88$  von Verbindung **1** tochterionenspektroskopisch vermessen (Abb. 8 unten). Ein Vergleich der beiden Spektren zeigt eine vollkommene Übereinstimmung, was die N-(Hydroxyethyl)-ethylimmonium-Struktur des Fragments mit  $m/z = 88$  aus der Verbindung **1** belegt.

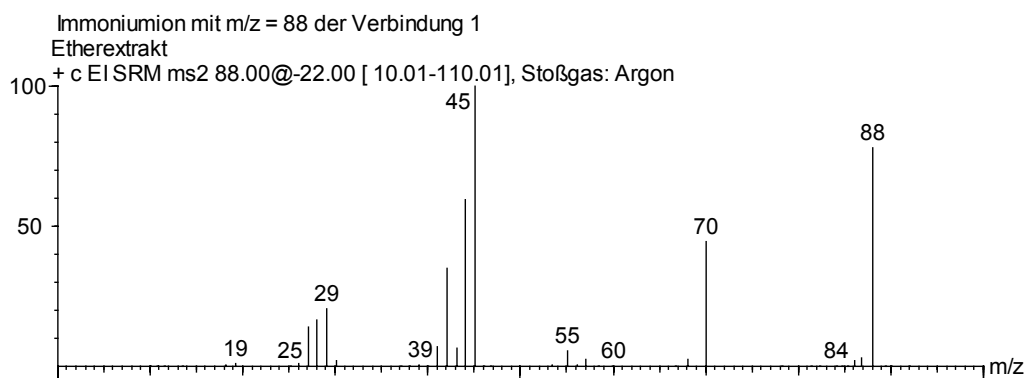
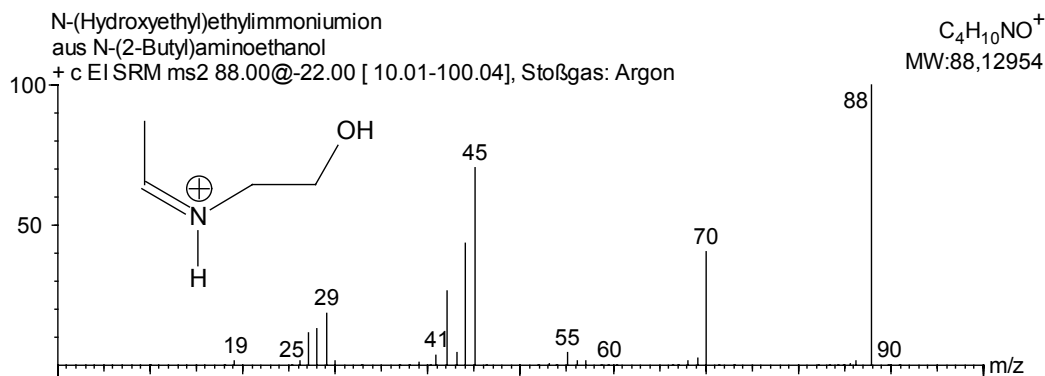


Abb. 8: Tochterionenspektren der Fragmente mit  $m/z = 88$  aus N-(2-Butyl)aminoethanol (oben) und der Verbindung **1** (unten)

Nach dem Zusammensetzen der beiden erhaltenen Molekülteilstrukturen handelt es sich bei Verbindung **1** demnach um N-(2-Hydroxyethyl)-3,4-methylen-dioxyamphetamin (Abb. 9).

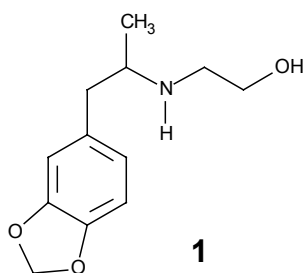


Abb. 9: Struktur von Verbindung **1**: N-(2-Hydroxyethyl)-3,4-methylen-dioxyamphetamin

Zur Absicherung wurde **1** aus 3,4-MDA und 2-Chlorethanol im Mikromaßstab synthetisiert und anschließend massenspektrometrisch und tochterionenspektroskopisch vermessen. Die Reaktion erbrachte **1** (neben dem N,N-Di-(2-Hydroxyethyl)-Derivat) mit RI = 1814, identischem EI-MS und identischen Tochterionenspektren der Fragmente  $m/z = 88$  und  $m/z = 163$ . Die Verbindung **1**

ist nicht neu. Es handelt sich um ein bereits von Shulgin in PIHKAL unter Nummer 107 beschriebenes Ecstasyderivat mit dem Akronym MDHOET [13]. Ecstasytabletten mit dem Inhaltsstoff MDHOET sind ab 2004 bereits vereinzelt auf dem illegalen europäischen Drogenmarkt aufgetreten [14].

## Substanz 2

Das Totalionenchromatogramm (EI, 70 eV) des basischen Etherextraktes des Tablettenpulvers zeigte bei 11.55 min (RI: 1880) eine weitere unbekannte Substanz **2** (s. Abb. 2). Das EI- und CI-Spektrum dieser Substanz sind in Abb. 10 dargestellt.

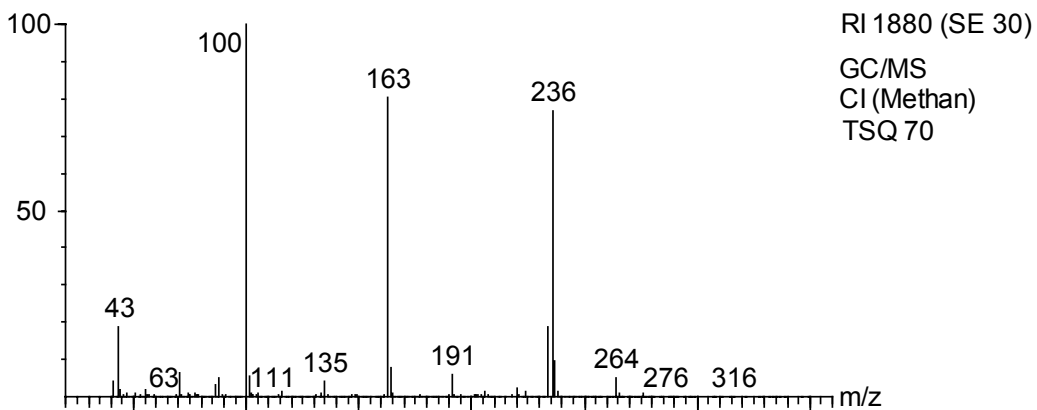
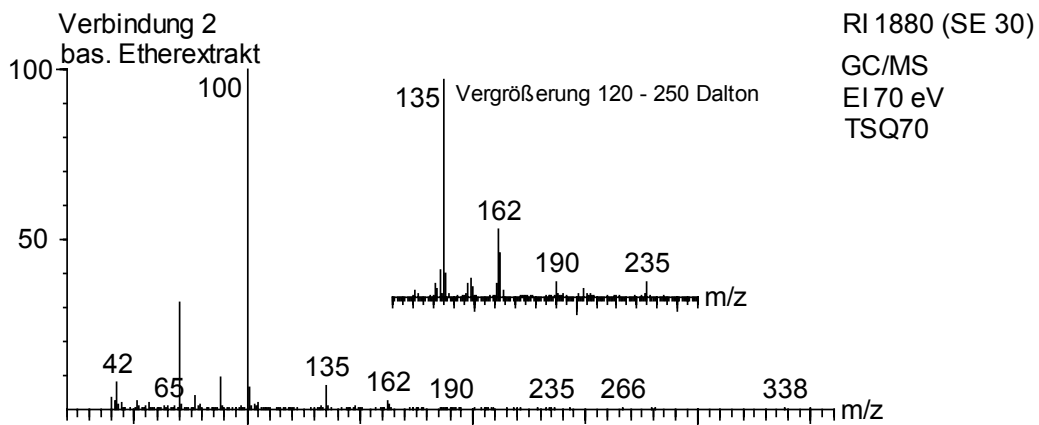


Abb. 10: EI (70 eV)-Spektrum (oben) und CI (Methan)-Spektrum (unten) von Verbindung **2**

Aus dem CI-Spektrum von **2** ergibt sich ein geradzahliges Pseudomolekülion mit  $m/z = 236$  inklusive der zu erwartenden Anlagerungsprodukte bei  $m/z = 264$  und  $m/z = 276$ . Damit besitzt **2** eine Molekülmasse von 235 und ist stick-

stoffhaltig. Im EI-Spektrum findet sich ein intensives Immoniumion mit  $m/z = 100$  aus der normalen Immoniumionen-Reihe. Weiterhin finden sich in beiden Spektren Fragmente mit  $m/z = 135$  und  $m/z = 163$  als Hinweise auf eine Methylenedioxy-Partialstruktur.

Nach Chemischer Ionisation wurde das Fragment mit  $m/z = 163$  mit Argon gestoßen und das Tochterionenspektrum gemessen. Der Abgleich mit der Tochterionenspektren-Datenbank zeigte wie bei Verbindung **1** eindeutig eine 3,4-Methylenedioxyhomobenzyl-Partialstruktur für **2**. Damit waren an N-alkylierten Methylenedioxyamphetaminen die Verbindungen A – D (Abb. 11) möglich. Da eine C=O-Gruppe mit zwei CH<sub>2</sub>-Gruppen isobar ist, waren u. a. auch die Verbindungen E – G denkbar (Abb. 11). Wegen der großen Verwandtschaft zu **1** wurde auch die Verbindung H in Abb. 11 als mögliche Struktur einbezogen. Die Verbindungen E – H bilden sauerstoffhaltige Immoniumionen, die durch ein Doppelbindungsäquivalent nicht um 2 Dalton zu höheren Massen als die normale Immoniumionen-Serie verschoben, also ebenfalls kongruent zu dem beobachteten Immoniumion mit  $m/z = 100$  sind.

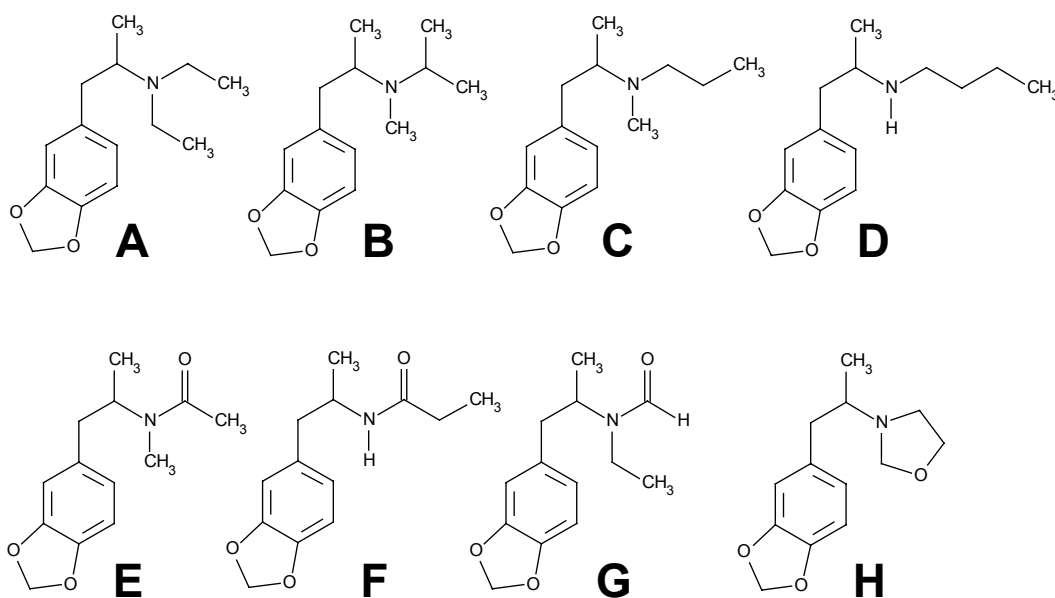
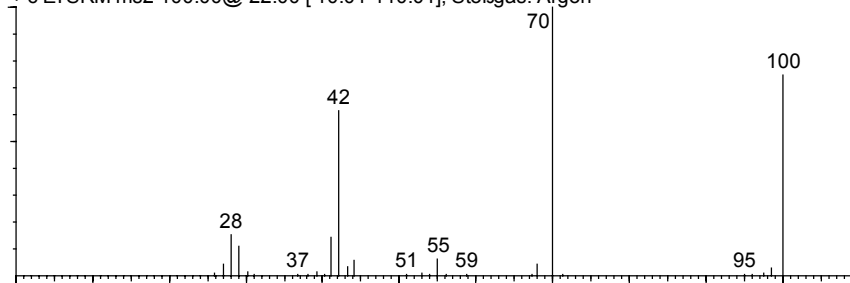


Abb. 11: Mögliche Strukturen für **2**

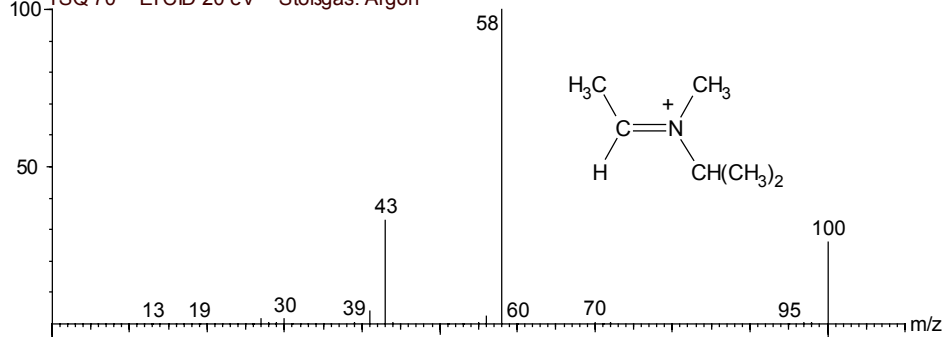
Verbindung A, C und E (MDMA-AC) schieden von vornherein aus, da sich die Massenspektren deutlich von **2** unterschieden. Zur Prüfung der Struktur des Immoniums von **2** mit  $m/z = 100$  wurde dieses mit Argon gestoßen und das Tochterionenspektrum aufgenommen. Abbildung 12 zeigt das erhaltene Tochterionenspektrum (oben) sowie die Tochterionenspektren der beiden Immoniumionen, die aus B und D gebildet werden können.

Tochterionenspektroskopie des Immoniumions mit der Masse  $m/z$  100 von Verbindung 2  
 basischer Etherextrakt  
 + c EISRM ms2 100.00@-22.00 [ 10.01-110.01], Stoßgas: Argon

RI: 1880 (SE 30)  
 TSQ 70



$m/z = 100$  aus 1-(3,4-Methylenedioxyphenyl)-2-(N-methyl,N-isopropylamino)propanon-1  
 TSQ 70 EICID 20 eV Stoßgas: Argon



$m/z = 100$  aus 2-(n-Butylamino)propiofenon  
 TSQ 70 EICID 20 eV Stoßgas: Argon

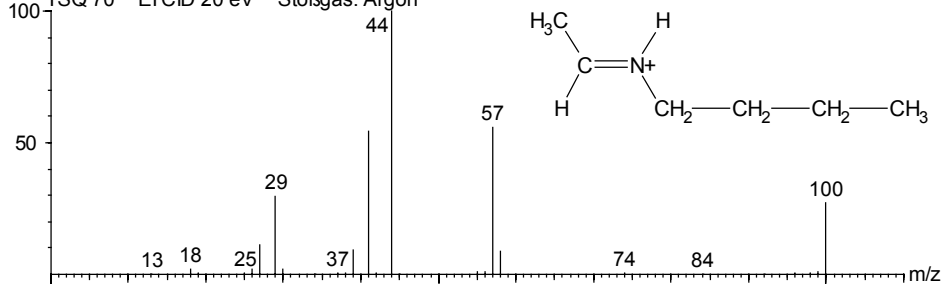


Abb. 12: Tochterionenspektren des Fragments  $m/z = 100$  aus 2 (oben) und der möglichen N-Alkylimmoniumionen mit  $m/z = 100$

Die Tochterionenspektren sind nicht mit dem aus Verbindung 2 identisch, d. h. das zugrunde liegende Immoniumion von 2 kann nicht aus den Strukturen der Verbindungen B und D aus Abb. 11 stammen.

Aufgrund der Verwandtschaft zu 1 wurde zunächst die Möglichkeit der Verbindung H (Abb. 11) als Struktur für 2 weiterverfolgt. Durch Versetzen von N-(2-Butyl)aminoethanol mit Formaldehyd wurde in situ das N-(2-Butyl)oxazolidin hergestellt (Abb. 13), sein nach EI gebildetes intensives Immoniumion ( $m/z = 100$ ) mit Argon gestoßen und das Tochterionenspektrum aufgezeichnet.

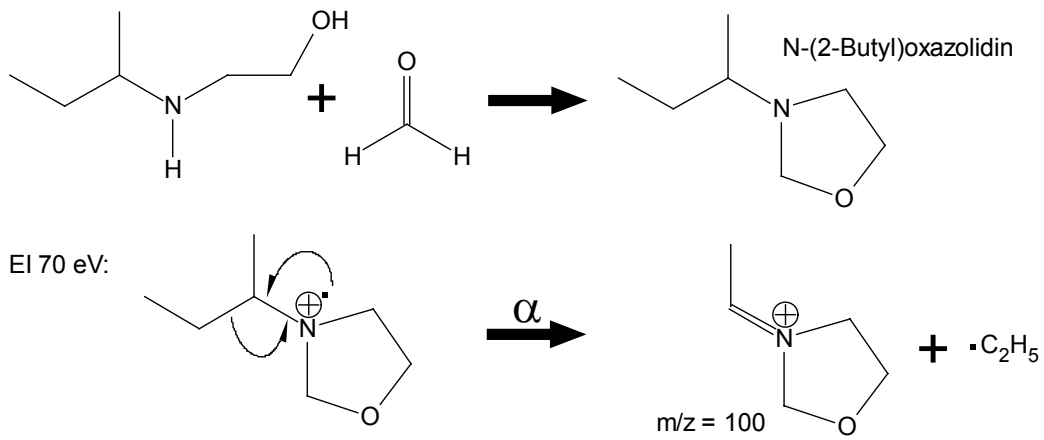


Abb. 13: Herstellung des Oxazolidinyl-Immoniumions mit  $m/z = 100$

Abbildung 14 zeigt die vollkommene Übereinstimmung dieses Tochterionenspektrums mit dem des Fragments  $m/z = 100$  aus **2**.

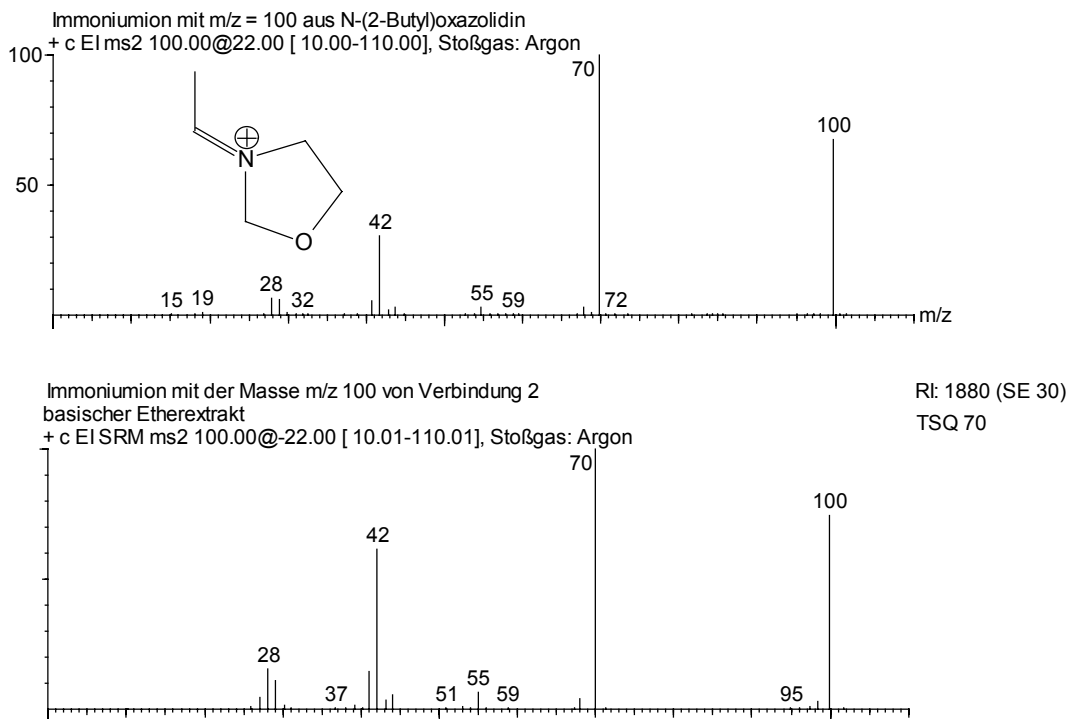


Abb. 14: Tochterionenspektren der Fragmente  $m/z = 100$  von N-(2-Butyl)oxazolidin (oben) und **2** (unten)

Damit ergibt sich für die Verbindung **2** ein N-[1-(3,4-Methylenedioxy)prop-2-yl]oxazolidin (Abb. 15) als Struktur.

Die Struktur von **2** wurde zusätzlich abgesichert durch:

1. Die Mikrosynthese von **2** aus N-Hydroxyethyl-3,4-MDA durch Zugabe von Formaldehyd: Das Reaktionsprodukt besaß einen Retentionsindex von RI = 1884.
2. Die Mikrosynthese von **2** aus dem Tablettenextrakt durch Zusatz von Formaldehyd, dabei wurde **1** vollständig in **2** (RI 1880) umgewandelt.

Beide Reaktionsprodukte hatten mit der unbekanntenen Verbindung aus dem Tablettenextrakt identische Massenspektren und identische Tochterionenspektren der Fragmente  $m/z = 100$  und  $m/z = 163$ .

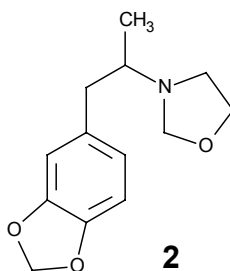


Abb. 15: Struktur von Verbindung **2**: N-[1-(3,4-Methylenedioxy)prop-2-yl]oxazolidin

Nach der Strukturaufklärung von **2** stellte sich heraus, dass es sich bei dieser Substanz nicht um einen Inhaltsstoff der sichergestellten Tabletten, sondern um ein GC-Artefakt von N-Hydroxyethyl-MDA handelt, das im Einspritzblock in Gegenwart von Diethylether offensichtlich gebildet wird. Stutzig machte zunächst, dass bei der GC-MS-Messung in Luxemburg wohl die unbekanntene Substanz **1**, nicht jedoch die Substanz **2** gemessen wurde. Nach der Strukturaufklärung von **2** wurde der basische Extrakt der Tabletten auf einem zweiten GC-MS-System mit einem Gaschromatographen (Trace GC Ultra) jüngsten Anschaffungsdatums vermessen, bei dem aufgrund einer anderen Konstruktion des Injektorblocks eine wesentlich geringere Injektortemperatur (220 °C) ausreichend ist, um die Substanzen zu verdampfen [15]. Hier war das Oxazolidin nur noch in Spuren zu detektieren. Wenn es sich bei **2** auch nicht um ein neues Designer-Amphetamin als Tabletteninhaltsstoff handelt, so zeigt diese Arbeit doch die Möglichkeiten zur Strukturaufklärung solcher Artefakte mithilfe der Tochterionenspektroskopie und die anzuwendende Vorsicht bei der Interpretation der Chromatogramme.

#### 4. Zusammenfassung

Das Totalionenchromatogramm eines Tablettenextraktes enthielt neben Coffein, 3,4-MDMA sowie Spuren von 3,4-MDA und PMK: N-(2-Hydroxyethyl)-3,4-methylenedioxyamphetamin (MDHOET) und sein Oxazolidinanalogen N-[1-(3,4-Methylenedioxy)prop-2-yl]oxazolidin. Die Struktur der beiden letzten Verbindungen wurde allein mithilfe der GC/MS-Technik über Tochterionenspektroskopie aufgeklärt. Dazu war die Aufnahme von vier Tochterionenspektren unter zwei Ionisierungsbedingungen (EI und CI) notwendig (zwei zusätzliche GC/MS-Läufe nach Aufnahme der EI- und CI-Full-MS-Spektren). Die benötigten Vergleichsverbindungen wurden durch Mikrosynthese aus einfachen Vorstufen in simplen Eintopfreaktionen hergestellt. Diese Arbeit zeigt wieder einmal, dass die Strukturaufklärung von Designerdrogen des Amphetamintyps mittels Tochterionenspektroskopie ohne großen Aufwand im Spurenbereich ohne Isolierung der Reinsubstanz möglich ist.

#### Literatur

- 1 Rösner P, Junge T (1994) N-Methyl-1-(3,4-methylenedioxyphenyl)-2-butanamine, a representative of a new class of street drugs. *Microgram* 27(12) 411-418
- 2 Rösner P, Junge T (1996) 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* 31: 1047-1053
- 3 Borth S, Hänsel W, Rösner P, Junge T (2000) Regioisomeric differentiation of 2,3- and 3,4-methylenedioxy ring-substituted phenylalkylamines by gas chromatography/tandem mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.* 35 705-710
- 4 Borth S, Hänsel W, Rösner P, Junge T (2000) Synthesis of 2,3- and 3,4-methylenedioxyphenylalkylamines and their regioisomeric differentiation by mass spectral analysis using GC-MS-MS. *Forensic Sci. Int.* 114 139-153
- 5 Rösner P, Junge T (2001) 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. S. 130-142
- 6 Rösner P, Zechlin L, Junge T (2003) N-Ethyl-2-(3,4-methylenedioxyphenyl)-propan-1-amin, eine neue Designerdroge mit der Struktur eines betaisomeren MDE. *Toxichem & Krimtech* 70 (2) 82-86
- 7 Rösner P, Westphal F, Junge T (2004) Strukturaufklärung von Designerdrogen mittels Tochterionenspektroskopie. GTFCh-Workshop 2004 in Hamburg
- 8 Westphal F, Junge T, Rösner P, Fritschi G, Klein B, Girreser U (2007) Mass spectral and NMR spectral data of two new designer drugs with an  $\alpha$ -aminophenone structure: 4'-Methyl- $\alpha$ -pyrrolidinohexanophenone and 4'-methyl- $\alpha$ -pyrrolidinobutyrophenone. *Forensic Sci. Int.* in press, doi:10.1016/j.forsciint.2006.07.024
- 9 Casale JF, Hays PA, Klein RFX (1995) Synthesis and characterization of 2,3-methylenedioxyamphetamines. *J. Forensic Sci.* 40: 391-400
- 10 Dawson PH, Sun WF (1984) 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.* 55 155-170



- 11 Junge T, Rösner P, Westphal F: Daughter ion mass spectra of important organic ions, eine kostenlose Printversion kann von den Autoren angefordert werden
- 12 Borth S (2000) Dissertation: Synthese, massenspektrometrische Untersuchungen und in vitro-Testungen von regioisomeren Methylenedioxyphenylalkylaminen, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
- 13 Shulgin A, Shulgin A (2003) PiHKAL – A chemical love story, Transform Press Berkley, Californien. S. 731
- 14 Koper C, Ali-Tolppa E, Bozenko JS, Dufey V, Pütz M, Weyermann C, Zrcek F (2005) Identification of a new amphetamine type stimulant: 3,4-Methylenedioxy-N-(2-hydroxyethyl)amphetamine (MDHOET). Microgram Journal 3 (3-4) 166-174
- 15 Die Konstruktionsveränderung des Injektors bezieht sich auch auf andere GC-Hersteller. Sie besteht darin, dass moderne Geräte den Liner auf seiner Gesamtlänge auf der als Injektortemperatur ablesbaren Temperatur halten.

Dr. Folker Westphal und  
 Dipl.-Chem. Ing. Thomas Junge  
 Landeskriminalamt Schleswig-Holstein  
 Abt. Kriminaltechnik, Sachgebiet 432  
 Mühlenweg 166  
 D-24116 Kiel  
 E-Mail: dr.-folker.westphal@polizei.landsh.de

Dr. Peter Rösner  
 Otto-Diels-Institut für Organische Chemie  
 der  
 Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
 Otto-Hahn-Platz 4  
 D-24098 Kiel  
 E-Mail: p.roesner@t-online.de

Prof. Dr. Robert Wennig  
 Laboratoire National de Santé, Toxicologie  
 Université du Luxembourg  
 Campus Limpertsberg  
 162a, av de la Faïencerie  
 L-1511 Luxembourg  
 E-Mail: robert.wennig@uni.lu