DERLEME

MDMA (EKSTAZİ) İÇEREN SENTETİK TABLETLERDEKİ ORGANİK İÇERİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Taner Bora[1], Fatma Nuralın[2], Nilgün Şenocak[1], Hasan Aydın[3]

1 İç İşleri Bakanlığı, Emniyet Genel Müdürlüğü, Kriminal Dairesi Başkanlığı, Ankara Kriminal Polis Laboratuvarı Müdürlüğü, Ankara, Türkiye
2 Gazi Üniversitesi, Ankara Meslek Yüksek Okulu, Ankara, Türkiye
3 Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara, Türkiye

Alındı: 13.10.2013 / Kabul: 27.03.2014

Sorumlu Yazar: Taner Bora
Ankara Kriminal Polis Laboratuvarı Müdürlüğü, Muratpaşa 07310 Antalya - Türkiye, e-posta: taner.bora@egm.gov.tr

ÖZET

Amaç:

Ekstazi tabletlerindeki MDMA'nın sentezi esnasında oluşan organik içeriklerinin belirlenmesidir.

Yöntemler:

Bu çalışmada kullanılan örnekler, polis tarafından yakalanarak Ankara Kriminal Polis Laboratuvarına getirilen Ekstazi tabletleridir. Organik içeriklerin belirlenmesinde tabletlerden alınan örneklerin sulu süspansiyonları kloroform, dietileter, diklorometan, toluen, benzen ve etil asetat gibi farklı çözücüler ile farklı pH'larda özütlenerek GC-MS ile nitel analizleri yapıldı.

Bulgular:

MDMA sentezi sırasında oluşan ara ve yan bileşenler için en uygun pH'nın 11 olduğu ve organik çözücülerden en uygun çözücünün ise en fazla bileşenin ayrılabildiği dietileter olduğu belirlendi.

Sonuç:

MDMA'nın sentezi sırasında kullanılan hammadde, oluşan ara ve yan ürünlerin GC-MS ile moleküler tanımlamaları yapıldı. Sonuç olarak, MDMA'nın üretim yöntemi ve ekstazi tabletlerinin organik içeriğine ait bilgiler elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: adli kimya, MDMA, ekstazi, GC-MS

REVIEW

DETERMINATION OF THE ORGANIC COMPOUNDS IN SYNTHETIC TABLETS CONTAINING MDMA (ECSTASY)

Taner Bora[1], Fatma Nuralın[2], Nilgün Şenocak[1], Hasan Aydın[3]

1 Ankara Criminal Police Laboratory, Police Forensic Laboratories, Ministry of Interior, Ankara, Turkiye
2 Ankara Technical College, Gazi University, Ankara, Turkiye
3 Department of Chemistry, Faculty of Science, Gazi University, Ankara, Turkiye

Received: October 13, 2013 / Accepted: March 27, 2014

Correspondence to: *Taner Bora*
Ankara Kriminal Polis Laboratuvarı Müdürlüğü, Muratpaşa 07310 Antalya - Türkiye, e-posta: taner.bora@egm.gov.tr

ABSTRACT

Objective:

Determination of the organic compounds during the synthesis of MDMA in illicit ecstasy samples.

Methods:

The samples used in this study were ecstasy tablets caught and delivered to Ankara Criminal Police Laboratory by police forces. Aqueous suspensions of sample tablets were extracted to clarify their organic contents with different solvents like chloroform, diethyl ether, dichloromethane, toluene, benzene and ethyl acetate at different PH's. The solutions of the tablets' qualitative analysis were analyzed by GC-MS.

Results:

It was concluded that during synthesis of the MDMA, the best pH was 11 for occurring midproducts and coproducts, and the best solvent was found as diethyl ether which separated more analytes than the other organic solvents.

Conclusion:

In this study, the molecular definition of occurring midproducts and coproducts during production of MDMA were determinated with using GC-MS. As a result the production method of MDMA and the organic contents of ecstasy tablets were obtained by this study.

Key words: *forensic chemistry, MDMA, ecstasy, GC-MS*

GİRİŞ

Uyuşturucu madde kullanımı, başta Avrupa ülkeleri olmak üzere gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde son yirmi yılda özellikle gençler arasında çok yaygın bir sorun haline gelmiştir. Uyuşturucu maddeler her geçen gün karşımıza farklı etki ve içerikleriyle çıkmaktadır (1).

Türkiye, coğrafi konumu itibarı ile Güneybatı Asya haşhaş üretim bölgeleri ve Batı Avrupa tüketim pazarı arasındaki eroin trafiğinden ve sentetik uyuşturucuların yapımında kullanılan kimyasal maddelerin batıdan doğuya taşınmasından etkilenerek çift taraflı zarar görmektedir (1-4).

Ülkemize 2000'li yılların başında giren ekstazinin kullanımındaki artışın nedenlerinden en önemlisi kullanıcılar arasında bağımlılık yapmadığı düşüncesinin yaygın olmasıdır. Oysa ki son yıllarda yapılan bilimsel çalışma ve istatistiklerle bağımlılığa neden olduğu belirlenmiştir. Yine Dünya Sağlık Örgütü'ne göre bağımlılık sendromunun oluşma şartları değerlendirildiğinde yapılan bilimsel çalışmalarda ekstazi kullanıcılarında bağımlılığın oluştuğu belirlenmiştir (1,2,4).

Ekstazi, merkezi sinir sistemine uyarıcı etki gösterir, bunun yanında halüsinojenik etkisi de bulunmaktadır. Yurdumuzda yasadışı olarak satılan uyarıcı etkili tabletlerin en çok bilineni ekstazi olup, bu tür tablet yapısında olan uyuşturucu madde içerikli tabletlerin büyük çoğunluğu sokakta ekstazi ismi ile anılmaktadır. Bu tür tabletlerin kullanıcılarına her toplumsal sınıfta karşılaşılmaktadır. Sentetik uyuşturucu madde üretiminde ve kullanımında önde gelen ülkeler çoğunlukla Batı Avrupa ülkeleridir. Bu ülkeler içerisinde bilhassa Hollanda ve Belçika'daki üretimin nüfusa oranla çok yüksek olması dikkat çekicidir. Bununla beraber ekstazi kullanımından kaynaklanan problem sadece Avrupa'nın değil tüm dünyanın problemidir (1).

Ekstazi Tabletlerinin Fiziksel Özellikleri

Ekstazi tabletleri genellikle yuvarlak şekilli olup, nadiren de kapsül, üçgen, kalp ve diğer geometrik şekillerde olabilirler. Tabletlerin kütleleri genellikle 150mg ile 350mg arasında değişkenlik gösterir. Daha çekici olmaları için tablet aşamasından önce renklendirilen tabletlerin üst yüzeyinde bulunan çeşitli logolar, popüler çizgi film kahramanlarının resimleri, hayvan resimleri, uluslararası kullanılan anlamlı işaretler ve yüz figürleri gibi görseller sürekli değiştirilmektedir (1).

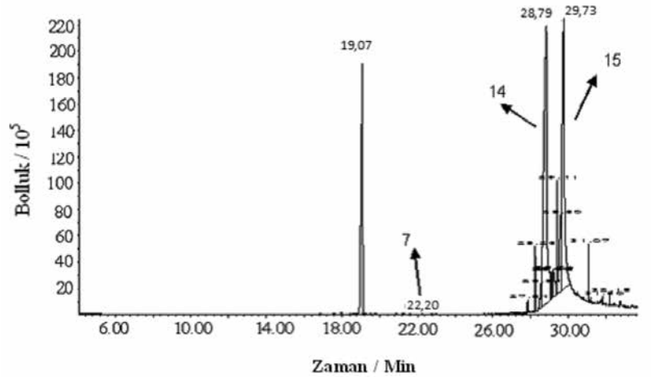
Sentetik Tabletlerdeki Aktif Maddeler

Ekstazi tabletlerinde bulunan aktif madde MDMA (3,4-Metilendioksimetamfetamin) olup tıbbi amaçlı kullanılmamaktadır. Yasa dışı laboratuvarlarda üretilen sentetik tabletler içerisinde ise; genellikle 3,4-metilendioksimetamfetamin, 3,4-metilendioksiamfetamin (MDA), 3,4-metilendioksietamfetamin (MDEA), amfetamin ve metamfetamin gibi amfetamin tipi uyarıcılar olarak adlandırılan aktif maddeleri ve/veya karışımları ile katkı maddeleri (en çok karşılaşılanları asetaminofen, kafein, teofilin, etofilin, kinin ve metaklorofenilpiperazin) bulunmaktadır. Bu aktif maddeler ile katkı maddelerinden herhangi birini içermeyen ve insan vücudu üzerinde hiçbir uyarıcı, uyuşturucu veya uyutucu etkisi olmayan, sadece ilaç sanayinde tablet üretiminde kullanılan dolgu maddelerinden şekerler, inorganik kimyasal maddeler, inorganik tuzlar ve diğer karışımlar içeren yalancı ekstazi tabletlerinin de piyasaya sürüldüğü görülmektedir. Bunun yanında yurdumuzda son yıllarda uyuşturucu maddelerden eroin içeren tabletler ile de karşılaşılmıştır. Kaptagon adı ile anılan tabletlerin aktif maddesi "fenetilin"dir. Ancak, yakalanan kaptagon tabletlerinde (görüntü itibarı ile kaptagon tabletlerine benzeyen), fenetilin aktif maddesi yerine uyarıcı maddelerden amfetamine rastlanmakta ve sıklıkla amfetaminin yanında katkı maddelerinden kafein, asetaminofen, kinin ve teofilin bulunmaktadır (1).

3,4-Metilendioksimetamfetamin (MDMA, X, ECSTASY, EKSTAZİ)

MDMA, 24 Aralık 1912 yılında sentezlenmiştir. Bundan dolayı, Hıristiyanlık dininde Noel'e karşılık gelen insanlığın yeniden başlaması anlamında "Adem (İng. Adam)" olarak adlandırılmıştır. Sık karşılaşılan kullanma nedeni olan eğlence ve cinsel birleşmeyi çağrıştıran sekstazi (sextacy) isimleri ile de anılmaktadır. MDMA, açlık baskılayıcı olarak üretilmiş ancak hayvanlar üzerinde yapılan deneyler sonucunda tatmin edici sonuçlar vermediğinden hiçbir zaman ticari hal almamıştır (5). Deney hayvanları üzerinde yapılan çalışmalar sonucu elde edilen nörotoksik bulgular nedeni ile 1977 yılında İngiltere'de, 1985 yılında ABD'de yasaklanmıştır. Ülkemizde Amfetamin ve türevleri uyuşturucu maddeler kapsamında değerlendirilmektedir (6). Başta Avrupa Ülkeleri ve Amerika olmak üzere, MDMA'nın yasadışı kullanımının popüler hale gelmesi 1980'lerin sonunda 1990'ların başında olmuştur (7).

MDMA üzerinde modern anlamdaki araştırmaları Kaliforniya Üniversitesi'nde biyokimya doktorası yapmış olan Alexander Shulgin gerçekleştirmiştir. Alexander Shulgin aynı zamanda bilinen ilk insan MDMA kullanıcısıdır. Shulgin, Dow Kimyasal firmasından ayrıldıktan sonra yeni bileşikler üzerinde araştırmalarına devam etmiş ve fenetilaminler üzerinde çalışmalar yapmıştır (8).



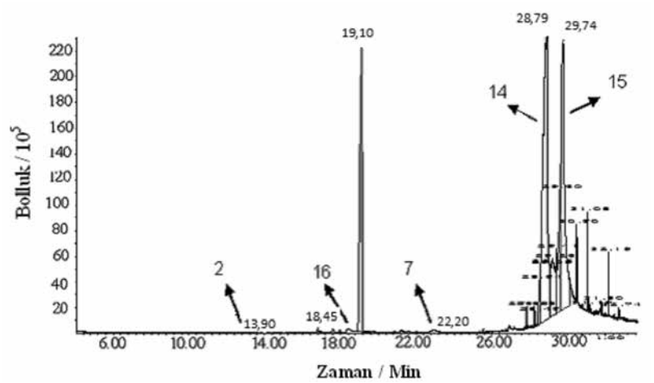
Şekil 1: MDMA içeren 1 numaralı tabletin pH2'de GC-MS ile alınan GC kromatogramı

Şekil 2: MDMA içeren 1 numaralı tabletin pH3'te GC-MS ile alınan GC kromatogramı

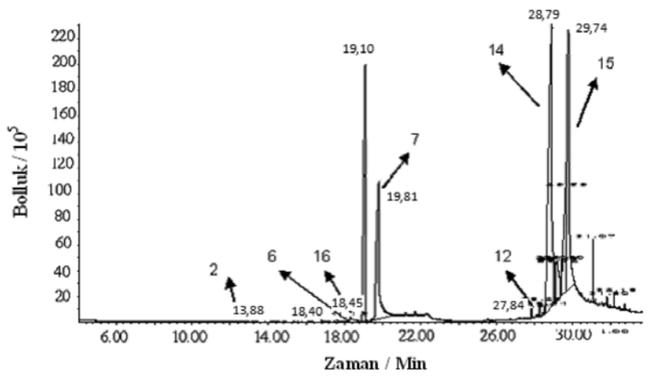
MDMA alındıktan sonraki 1,5-3 saat arasında kanda maksimum düzeye ulaşır. MDMA'nın insanda tanımlanmış olan metabolitleri 3,4-metilendioksiamfetamin (MDA), 4-hidroksi-3-metoksi-metamfetamin (HMMA), 4-hidroksi-3-metoksiamfetamin (HMA), 3,4-dihidroksiamfetamin (DHA veya

alfa-metildopamin), 3,4-metliendioksifenilaseton (MDP2P) ve N-hidroksi-3,4-metilendioksiamfetamin (MDOH)'dir (7).

MDMA ağız yoluyla alındıktan sonra, 20 ila 60 dakika içerisinde bağırsak mukozası tarafından absorbe edilir ve etkisi 8 saat sürebilmektedir. Sigaraya sarılıp içildiğinde ya da enjekte edildiğinde görülen etki daha fazla olmakta, ancak bu etki daha kısa sürmektedir (9). MDMA alındıktan sonra görülen istenmeyen etkileri aşırı terleme, kaslarda aşırı gerginlik,



Şekil 3: MDMA içeren 1 numaralı tabletin pH4'te GC-MS ile alınan GC kromatogramı



Şekil 4: MDMA içeren 1 numaralı tabletin pH5'te GC-MS ile alınan GC kromatogramı

titreme, gerçekte olmayan duyumlar algılama, kalp atışlarının hızlanması, coşku ve karmaşa hissidir (6,8). MDMA genel açıklık duygusu, empati, enerji, öfori ve iyi olma hali veren serotoninin yükselmesinin inhibisyonu ile durgunluğun uyarılmasına neden olur. Kullanıcının etrafındakilere yakınlaşma ve kendine yakın hissetme (empatojen) duygularını artırmaktadır. Bu etkiden dolayı MDMA sarılma ya da kucaklama hapı ismi ile de anılmaktadır (8).

MDMA'nın diğer kimyasal adlandırılmaları ise; dimetil 1,3-benzodioksol-5 etnamin; N-metil-3,4- metilendioksifenilizopropilamin ve N-metil-3,4-metilendioksiamfetamin'dir (5,10).

Bu çalışmada, sulu ortamda farklı organik çözücülerle ve farklı pH'larda tablet içerisindeki organik maddeler özütlenerek alındı. Elde edilen özütler için GC-MS kullanılarak en iyi organik çözücü ve en uygun pH belirlendi. Ayrıca tabletin aktif maddenin üretim aşamasında oluşan ara ve yan ürünler ile sonradan eklenen organik maddeler GC kromatogramı üzerinde ayrılarak her bileşenin moleküler tanımlamaları yapıldı.

MATERYAL VE METOD

Bu çalışmada analizi yapılan tabletler, 20 farklı zamanda yakalanarak analiz edilmesi amacıyla Ankara Kriminal Polis Laboratuvarı Müdürlüğü'ne gönderilen ve

ön analizlerinde MDMA içerdiği belirlenen tabletlerdir.

Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

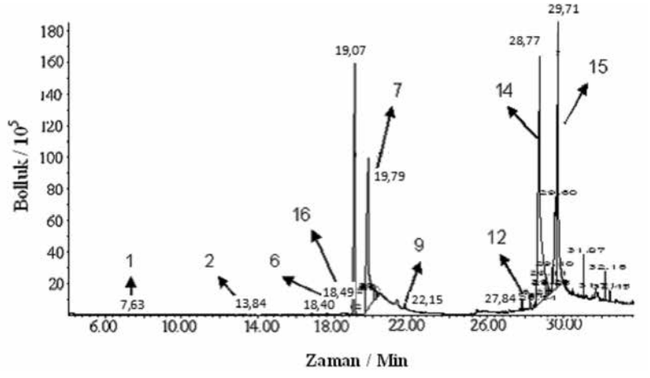
Deney numunelerinin kimyasal analizlerinde, dietileter %99,5 (Merck), metanol %99,9 (Merck), kloroform %99,8 (Merck), toluen %99,0 (Merck), benzen %99,0 (Fischer Scientific), diklorometan %99,0 (Merck), etil asetat %99,5 (Merck), hidroklorik asit %37 (Merck) ve sodyum hidroksit (ekstra saflıkta, Merck) kullanılmıştır.

Kimyasal maddelerin sulu çözeltilerinin hazırlanmasında deiyonize su (16MΩ) kullanılmıştır.

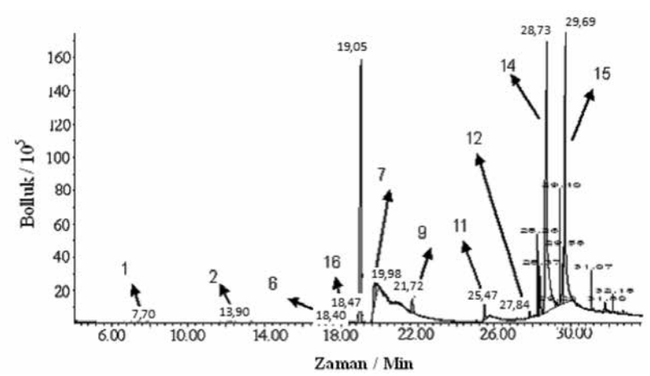
Numune Hazırlama ve Çalışma Koşulları

GC-MS analizleri için dietileter, metanol, kloroform, toluen, benzen, diklorometan ve etil asetat gibi çeşitli organik çözücülerle ayrı ayrı özütleme yapılmıştır. Bu özütleme işlemlerine göre sulu ortamdan organik çözücülerle alınan örneklerden en uygun çözücünün dietileter olduğu gözlenmiştir. Literatürde (11) belirtildiği üzere dietileterin, bileşenleri diğer organik çözücülere göre daha fazla organik bileşene ayırdığı belirlenmiştir. Diğer organik çözücülerle bileşenlerin ayrılmadığı ya da az miktarda bileşenin ayrıldığı görülmüştür. Bu nedenle çalışma kapsamında diğer çözücülerin sonuçları verilmemiş olup, sadece dietileter sonuçları verilmiştir. Dietileterin, buhar basıncının yeterince büyük olması numune hazırlama işlem zamanını kısaltmakta ise de kolay uçucu olma özelliği nedeniyle numunenin mikro şırıngalarla çekilememesi gibi sorunlara yol açabilmektedir (1).

Oluşturulan GC-MS programında ara ve yan ürünlerin görülebilmesi için tabletin içerdiği MDMA yüzdesine göre numunede bulunması gereken en az MDMA miktarı, literatürde (11) belirtildiği gibi 10mg civarında olmalıdır. Düşük yüzdeli



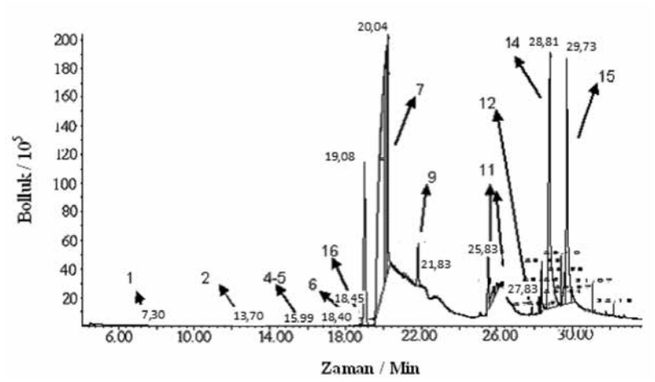
Şekil 5: MDMA içeren 1 numaralı tabletin pH6'da GC-MS ile alınan GC kromatogramı



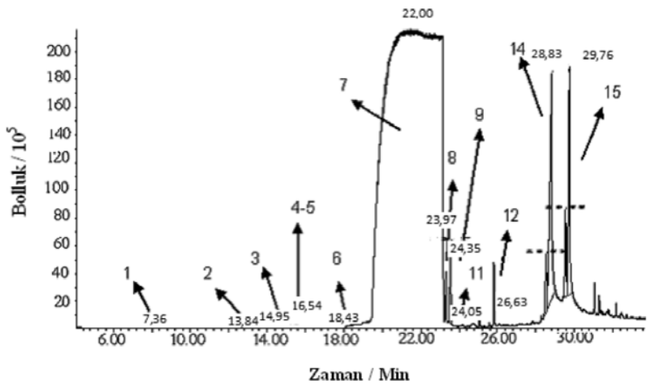
Şekil 6: MDMA içeren 1 numaralı tabletin pH7'de GC-MS ile alınan GC kromatogramı

MDMA içeren tabletlerin yüzdeye bağlı olarak miktarı arttırılmalıdır (1).

Örnekler, ayrı ayrı temiz bir havanda iyice ezilerek ince toz haline getirildi. Toz halindeki maddeden hassas olarak tartılarak 50mg deney tüpü içerisine konuldu. Tartılan numune üzerine 4mL su ilave edilerek orbital çalkalayıcıda 10 dakika 250rpm'de sallandı. Daha sonra çözelti üzerine seyreltik NaOH veya HCl ilave edilerek istenilen pH'lara pH kağıdı ile ayarlanıp, yine orbital çalkalayıcıda 1 dakika 250rpm'de çalkalandı. Çözelti üzerine 4mL dietileter eklendi. Tüplerin ağzı kapatılarak orbital çalkalayıcıda 10 dakika 250rpm'de çalkalandı. Daha sonra deney tüpü, santrifüjde 2000rpm'de 7 dakika santrifüjlendi. İki faz halinde bulunan çözeltinin üst fazı olan dietileter başka bir deney tüpü içerisine aktarıldı. Alınan çözelti düşük azot akışı altında kuruluğa kadar uçuruldu. Üzerine 200mL dietileter eklenerek 5–10 saniye vortekste çalkalandı ve analize hazır hale getirildi. Hazırlanan çözeltinin miktarı az olduğundan ve dietileterin buhar basıncının yüksek olmasından dolayı mikro enjektöre numune çekilirken bazen çözeltiyi çekmediği belirlendiğinden elle enjeksiyon yapıldı.



Şekil 7: MDMA içeren 1 numaralı tabletin pH8'de GC-MS ile alınan GC kromatogramı



Şekil 8: MDMA içeren 1 numaralı tabletin pH9'da GC-MS ile alınan GC kromatogramı

Daha sonra GC-MS ile bileşenlerin nitel analizleri yapıldı. Benzer bir çalışmayı yapan Jonson ve arkadaşları değişik pH'larda aldıkları özütleri inceleyerek pH'nın özütlenen madde veya maddeler üzerine olan etkisini incelemişlerdir (12). Bizim çalışmamızda da pH'nın özütlenen bileşenlerin sayısına ve derişimlerine etki ettiği görülmüştür. Şekil 1-13'te verilen kromatogramlarda görüldüğü gibi bileşenlerin pik büyüklükleri değişmektedir.

Gaz Kromatografi – Kütle Spektrometri (GC-MS)

GC-MS analizleri, Agilent Technologies marka ve 6890N Network GC Sistem gaz kromatograf ve 5973 inert model kütle seçici detektörlü kütle spektrometri cihazı ile yapılmıştır. 30m (uzunluk) x 0,250mm (iç çap) x 0,25mm (film kalınlığı) DB-5MS kapiler kolon (katalog No: 122-5532) kullanıldı. Cihazda kullanılan iyonlaştırma kaynağı, pozitif elektron iyonizasyon (EI) kaynağıdır. Vakum birimi turbo vakumlu olup, MS analizörü olarak kuadrupol sistemi vardır.

MDMA Analizleri İçin Oluşturulan GC-MS Programı

3mL numune ile bölünmesiz olarak elle enjeksiyon yapıldı.

-Taşıyıcı gaz helyum; akış hızı sabit akış hızında 1,1mL/min
-Tarama aralığı parametresi 40–400akb
-MS kuadrupol 150°C (en çok)

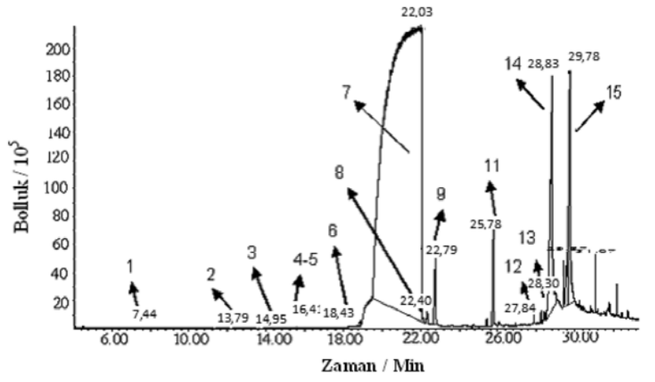
Fırın Sıcaklığı Programı

75°C 1 min,
4°C/min, 150°C 5 min,
25°C/min, 300°C 3 min.
Toplam 33,75 dakikalık fırın sıcaklık programı
Enjektör girişi sıcaklığı: 280°C,
Transfer hattı sıcaklığı: 280°C,
İyon kaynağı sıcaklığı: 200°C.

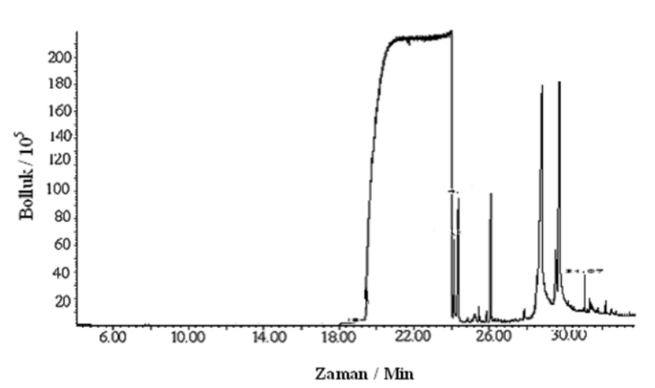
BULGULAR

MDMA içeren tabletlerin GC-MS analizlerinde alınan GC kromatogramlarındaki bileşenler, okla numaralandırılarak Şekil 1-13'de (pH11 kromatogramını ayrıntılı göstermek amacı ile iki şekil halinde gösterildi) sunuldu. Bu numaralandırılan pikler; kütle iyon pikleri ve açık formülleri ile birlikte açıklanarak gösterildi. Aktif maddenin sentezi esnasında oluşan maddeler (aktif maddeler, ara ürünler, yan ürünler, kirlilikler ve yağ asitleri) ayrı ayrı özellikleri açıklanarak (Tablo 1) sunuldu.

Literatürde (1,12) tampon çözeltilerle sadece pH7 ve pH10 çalışılmış, aktif maddenin üretimi esnasında oluşan yan ve ara ürünleri belirlenmiştir. Bu çalışma kapsamında ise pH2-12 ara-

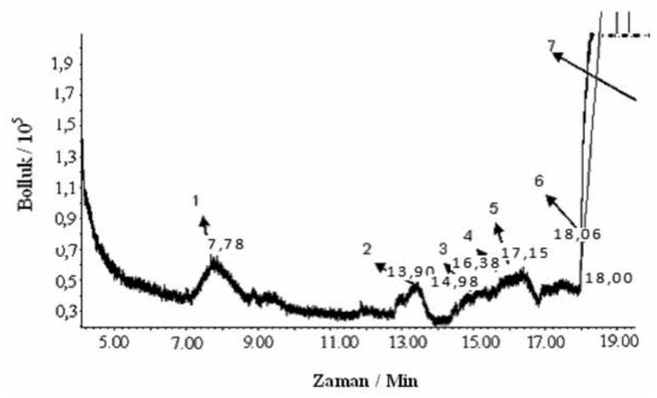


Şekil 9: MDMA içeren 1 numaralı tabletin pH10'da GC-MS ile alınan GC kromatogramı

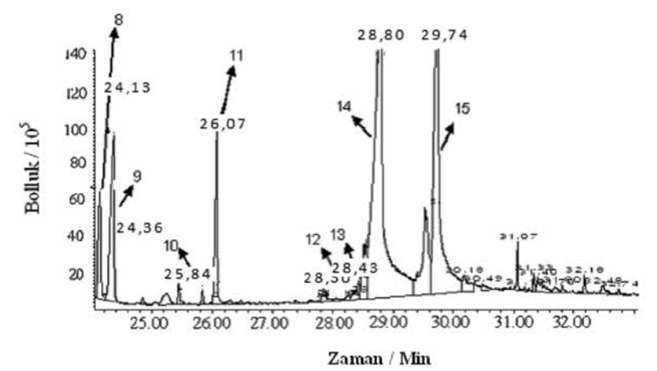


Şekil 10: MDMA içeren 1 numaralı tabletin pH11'de GC-MS ile alınan GC kromatogramı

lığında çalışılarak MDMA tabletlerinin içerdiği aktif maddelerin, ara ürünlerin, yan ürünlerin ve katkı maddelerinin nitel analizleri (Tablo 2) yapıldı. MDMA'nın bazik yapıda olması ve aynı zamanda da sentezi esnasında oluşan ara ve yan ürünlerinin de bazik yapılı olması ile pH11'de diğer pH'lara göre daha fazla bileşenin ayrılması yapılarak tanımlanmıştır. Örnek tabletlerden elde edilen farklı pH'lardaki özütlemelerde MDMA sentezi esnasında oluştuğu değerlendirilen 16 bileşenin bulunduğu belirlendi. Bu 16 adet bileşenin tanımlamaları yapıldı (1,7,11-17).



Şekil 11: MDMA içeren 1 numaralı tabletin pH11'de 0-20 dakikadaki GC-MS ile alınan GC kromatogramı



Şekil 12: MDMA içeren 1 numaralı tabletin pH11'de 24-34 dakikadaki GC-MS ile alınan GC kromatogramı (20-24 arası MDMA pikinin tamamı alınmadı)

Tablo 1'de gösterilen kütle pikleri ve açık formülleri belirtilen bileşenlerin oluşum kaynakları şöyledir:

3,4-metilendioksitoluen (1 numaralı pik), safrol, izosafrol ve piperonal'da bulunan safsızlık olduğu, 3,4-metilendioksi-N-metilbenzilamin (3,4-(Metilendioksi)-fenilpropan)'in (2 numaralı pik) safrol veya izosafrol'ün indirgenmesi ile oluşan molekül olduğu belirlendi (1,11,13,14).

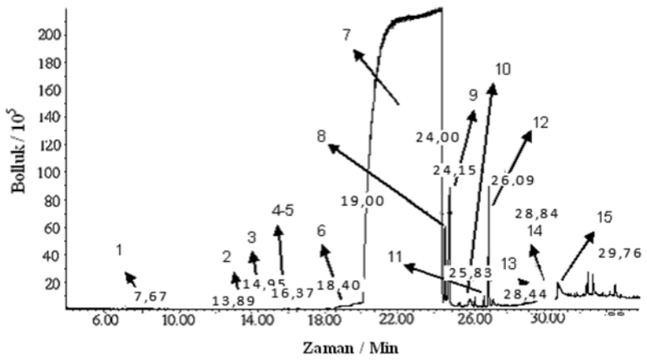
Piperonal (3 numaralı pik), safrol (4 numaralı pik), izosafrol (5 numaralı pik) ve proponil metil keton (PMK) (6 numaralı pik), MDMA üretiminde kullanılan ham maddelerdir (1,11, 13,14).

3,4-metilendioksimetamfetamin (7 numaralı pik), ekstazinin aktif maddesidir (1,7,9,11-17).

1,2-(metilendioksi)-4-(2-N-metiliminopropil)-benzen (8 numaralı pik), MDMA üretiminde kullanılan yöntemlerden olan indirgeyerek aminleme yönteminde oluşan ara üründür (1,11,13,17).

N,N-Dimetil-3,4-metilendioksiamfetamin (9 numaralı pik), PMK'nın metil aminin içinde safsızlık olarak bulunan dimetilaminle indirgenmesi ile oluşan yan üründür (1,11,14).

N-etil,N-metil-(1,2-metilendioksi)-4-(2-aminopropil)benzen (10 numaralı pik), metil aminin içinde safsızlık olarak bulunan etil metil amin ile PMK`nın indirgenmesi ile oluşan yan üründür (1,11).



Şekil 13: MDMA içeren 1 numaralı tabletin pH12'de GC-MS ile alınan GC kromatogramı

3-metil-6,7-metilendioksi-3,4-dihidroizokinolin-1(2H)-on (11 numaralı pik), aktif maddenin sentezi sırasında çözücü olarak aseton kullanıldığında izosafrolun aseton tarafından yükseltgenmesi sonucu oluşan yan üründür (1,11,17)

1,2-Benzendikarboksilik asit, bis (2-metilpropil) ester (12 numaralı pik), hammadde ile çözücünün esterleşmesi ile oluşan üründür (1,11,17)

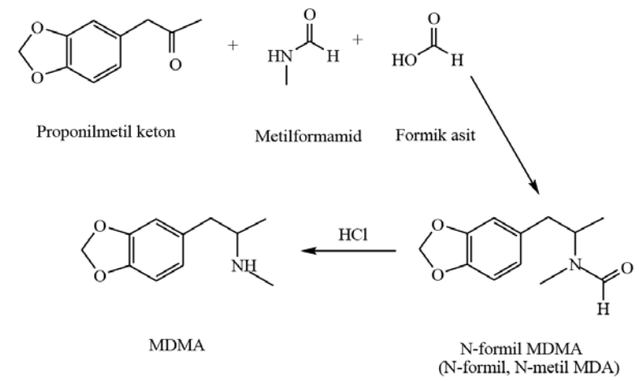
N-Formil-MDMA (13 numaralı pik), Leuckart Wallach yöntemi ile MDMA sentezinde oluşan ara üründür. Ayrıca N-Formil-MDMA indirgeyerek aminleme yönteminde de karşımıza çıkmaktadır (1,12,13).

Palmitik asit ve stearik asit (14 ve 15 numaralı pikler), tabletleme aşamasında eklenen magnezyum stearattan gelmektedir (1).

1-(3,4-metlendioksi) fenil-propan-2-ol veya 1-(3,4-Metilendioksifenil)-2-propanol (16 numaralı pik), PMK'nın indirgenmesi ile oluşan yan üründür (1,17).

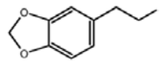
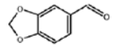
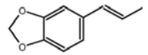
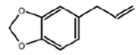
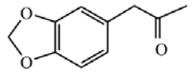
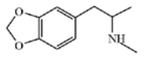
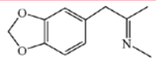
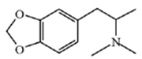
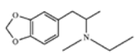
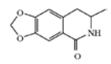
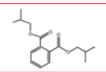
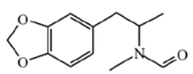
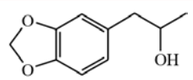
SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada kullanılan tabletlerin GC-MS ile nitel analizlerinde, aktif maddenin sentezi esnasında kalan ham madde kalıntıları, oluşan ara ve yan ürünler ile son ürünlerin ayrılmaları sağlanmıştır. Ayrıca yukarıda tanımlanarak açık formülleri ile kütle pikleri belirtilen bileşenlerin yanında kolondan ve çözücülerden kaynaklanan kirlilik piklerine ve tanımlanamayan piklere de rastlanmıştır. Tablo 2'de tabletlerin içerdikleri bileşenler verildi. Elde edilen bileşenlerin bazılarının farklı pH'larda farklı alıkonma zamanlarında çıktıkları görülmüştür. Bu farklık, pH etkisinden ve bazı pik-



Şekil 14: Leuckart-Wallach yöntemi (1,18-19)

Tablo 1: Elde edilen bileşenler ve tanımlamaları (1)

	Bileşen ismi	Kütle pikleri	Molekül
1	3,4-metilendioksitoluen	135, 136, 78, 77, 51, 40, 63	
2	3,4-metilendioksi-N-metilbenzilamin(3,4-(Metilendioksi)-fenilpropan)	135, 164, 77, 51, 105	
3	Piperonal	149, 150, 121, 63, 91, 74	
4	İzosafrol	162, 135, 44, 77, 121, 93, 104	
5	Safrol	162, 104, 131, 77, 51, 63	
6	Proponil metil keton (MDP-2-P, PMK ve 3,4-metilendioksifenil-2-propanon)	135, 77, 178, 105, 51, 43,165	
7	3,4-metilendioksimetamfetamin (MDMA)	58, 135,77, 51, 136, 42, 105	
8	1,2-(metilendioksi)-4-(2-N-metiliminopropil)-benzen	56, 77, 51, 135, 191, 160, 57	
9	N,N-Dimetil-3,4-metilendioksiamfetamin	72, 44, 77, 135, 95, 56	
10	N-etil, N-metil-(1,2-metilendioksi)-4-(2-aminopropil)benzen	86, 58, 87, 77, 105, 202, 42, 163	
11	3-metil-6,7-metilendioksi-3,4-dihidroizokinolin-1(2H)-on	148, 190, 147, 205, 188, 204, 149, 89	
12	1,2-Benzendikarboksilik asit, bis(2-metilpropil) ester	149, 57, 41, 223, 150, 104, 205	
13	N-Formil-N-metil-3,4-metilendioksiamfetamin (N-Formil-MDMA)	86, 162, 58, 135, 77, 51, 221	
14	Palmitik Asit	73, 60, 129, 256, 55, 213, 157	
15	Stearik Asit	73, 60, 129, 284, 185, 241, 157	
16	1-(3,4-metlendioksi) fenil-propan-2-ol veya 1-(3,4-Metilendioksifenil)-2-propanol	135, 136, 180, 77, 106, 51, 45	

Tablo 2: Örnek tabletlerin içerdikleri ara ve yan ürünler

Örnek No	Bileşen numarası
1	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16
2	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16
3	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16
4	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14,15, 16
5	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 14, 15, 16
6	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16
7	1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 15, 16
8	1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 14, 15
9	1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 15
10	2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 15, 16
11	2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 15, 16
12	1, 2, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16
13	1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 15
14	4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 15
15	1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12,13, 14, 15, 16
16	1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 12, 14, 15,
17	1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 15
18	1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 15
19	1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 15
20	1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 15

lerin nicel miktarlarının eser miktarda olmasından dolayı alıkonma zamanının da tespitini zorlaştırmıştır.

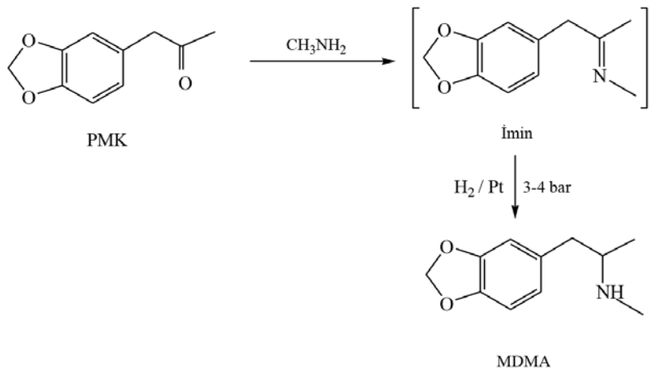
Leuckart-Wallach yöntemi (Şekil 14) ile MDMA sentezindeki ilk aşamada N-formil MDMA ara ürün oluşmaktadır. Literatürde (1,12,13) indirgeyerek aminleme yönteminde ise N-formil MDMA yan ürün olarak oluşmaktadır. Leuckart-Wallach yöntemi amfetamin üretiminde en çok tercih edilen metottur (1,12,18). Örnek tabletlerden 1, 4, 15 ve 20 numaralı tabletler N-formil MDMA içermektedir. Ancak söz konusu tabletlerin içerdikleri N-formil MDMA pikinin safsızlık görüntüsünde olması ve aynı zamanda 1,2-(metilendioksi)-4-(2-N-metiliminopropil)-benzen içermesi aktif maddenin, indirgeyerek aminleme yöntemi (Şekil 15) ile sentezlendiğini göstermiştir.

7, 9, 10, 11, 13, 14, 17, 18, 19 ve 20 numaralı tabletlerde 11 numaralı bileşenin (3-metil-6,7-metilendioksi-3,4-dihidroizokinolin-1(2H)-on) bulunmaması sentez sırasında çözücü olarak aseton kullanılmadığını göstermektedir.

1, 2 ve 3 numaralı bileşenlerin bazı tabletlerde belirlenememesi sentezin iyi yapılmış olduğu yönünde değerlendirilmiştir.

Literatürlerle (1,11,14-20) uyumlu olarak bu çalışma kapsamında analiz edilen tüm tabletlerin, yasadışı laboratuvarlarda MDMA sentezinin en çok tercih edilen, en kolay ve veriminin yüksek olduğu metot olan indirgeyerek aminleme (reductive amination-Şekil 15) metodu ile yapıldığı belirlenmiştir.

Bu çalışmada MDMA içeren ekstazi tabletlerinde aktif maddenin sentezi esnasında oluşan ara ve yan ürünler ile aktif maddenin nitel analizleri yapıldı. Tabletlerin içerdikleri ara ve yan ürünlere göre aktif madde sentezi yöntemi belirlendi.



Şekil 15: Basınç altında indirgeyerek aminleme yöntemi (1,18-20)

Adli Tıp Dergisi / Journal of Forensic Medicine, Cilt / Vol.:28, Sayı / No:2

KAYNAKLAR

1. Bora T. Yakalanan ekstazi tabletlerinin nitel, nicel ve kaynak belirlemesinde kullanılan analiz yöntemlerinin geliştirilmesi. Gazi Üniversitesi, Doktora Tezi, Ankara, 2007.

2. United Nations Office on Drugs and Crime (UNODC). World Drug Report 2005. Vienna, Austria: UNODC, 2005:39-103.

3. T.C. İçişleri Bakanlığı Emniyet Genel Müdürlüğü Kaçakçılık ve Organize Suçlarla Mücadele Daire Başkanlığı, 2005 Raporu. Emniyet Genel Müdürlüğü Kaçakçılık ve Organize Suçlarla Mücadele Daire Başkanlığı, Ankara, 2006:117-65.

4. Jansen KLR. Ecstasy (MDMA) dependence. Drug and Alcohol Depend 1999;53(2):121-4.

5. Ghysel MH. Amphétamines et dérivés. EMC-Toxicologie-Pathologie 2004;1(1):13-20.

6. Tanç O, Biçer F, Ak N. Adli Tıp Kurumu Kimyasal Tahliller İhtisas Dairesi Narkotik Laboratuvarına 1999-2000 yıllarında İstanbul Adliyelerinden gönderilen ecstasy tabletlerinin profili. Yıllık Adli Tıp Toplantıları Sözlü Bildiriler, İstanbul: Adli Tıp Kurumu Yayınları, 2001;2:233-5.

7. Verebey K, Alrazi J, Jaffe JH. The complications of 'ecstasy' (MDMA). JAMA 1988;259(11):1649-50.

8. Gökçe E. Ecstacy Örneklerinin Bileşimlerinin İncelenmesi ve Kaynakları Ortak Olanların Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2002;13-28.

9. Ecstasy: Des données biologiques et cliniques aux contextes d'usage. Rapport. Paris: Les Editions INSERM, 1997:9,88-98,117-23,134.

10. The Merck Index, Merck Research Laboratories Division of Merck & Co, Inc., Twelfth Edition, New Jersey: Whitehouse Station, 1996;268-1384.

11. Gimeno P, Besacier F, Chaudron-Thozet, H, Girard J, Lamotte A. A contribution to the chemical profiling of 3,4 methylenedioxymethamphetamin (MDMA) tablets. Forensic Sci Int 2002;127(1-2):1-44.

12. Jonson CSL, Artizzu N. Factors influencing the extraction of impurities from leuckart amphetamine. Forensic Sci Int 1998;93(2):99-116.

13. Maguire R. The development, validation and application of analytical methods for the analysis of drugs of abuse. University of Dublin, Trinity College, PhD thesis, 2001;80-186.

14. Gimeno P, Besacier F, Bottex M, Dujourdy L, Chaudron-Thozet, H. A study of impurities in intermediates and 3,4-methylenedioxymethamphetamin (MDMA) samples produced via reductive amination routes. Forensic Sci Int 2005;155(2-3):141-57.

15. Świst M, Wilamowski J, Parczewski A. Determination of synthesis method of ecstacy based on the basic impurities. Forensic Sci Int 2005;152(2-3):175-84.

16. Świst M, Wilamowski J, Parczewski A. Basic and neutral route spesific impurities in MDMA prepared by different synthesis methods comparison of ımpurity profiles. Forensic Sci Int 2005;155(2-3):100-11.

17. Świst M, Wilamowski J, Zuba D, Kochana J, Parczewski A. Determination of synthesis route of 1-(3,4-methylenedioxyphenyl)-2-propanone (MDP-2-P) based on impurity profiles of MDMA. Forensic Sci Int 2005;149(2-3):181-92.

18. Donnel RC. Forensic Investigation of Clandestine Laboratories. United States of America: CRC Pres, 2004:241-51.

19. Palhol F, Boyer S, Naulet N, Chabrillant M. Impurity profiling of seized MDMA tablets by capillary gas chromatography. Anal Bioanal Chem 2002;374(2):274-81.

20. Zingg C. The analysis of ecstasy tablets in a forensic drug intelligence perspective, Doktora Tezi, Université de Lausanne, Faculté de Droit Ecole des Sciences Criminelles, Lozan, 2005;8-52.

Adli Tıp Dergisi / Journal of Forensic Medicine, Cilt / Vol.:28, Sayı / No:2