

Synteza metamfetaminy metodą redukcyjnego aminowania za pomocą amalgamatu glinu – przykład z nielegalnego polskiego laboratorium

Wstęp i cel pracy

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie przypadku nielegalnego polskiego laboratorium zajmującego się produkcją metamfetaminy nietypową metodą redukcyjnego aminowania z użyciem amalgamatu glinu.

Historia metamfetaminy sięga roku 1893, kiedy to japoński chemik Nagayoshi Nagai po raz pierwszy zsyntetyzował ten związek, uzyskując go z efedryny. Krystaliczna metamfetamina została zsyntetyzowana w roku 1919 przez Akira Ogatę. Pierwsze zastosowanie metamfetaminy na szerszą skalę miało miejsce w czasie II wojny światowej, kiedy to Niemcy użyli jej jako środka pobudzającego dla żołnierzy, od których wymagano aktywności bojowej przez długi czas (lotnicy, czołgiści). Metamfetaminę dodawano do czekolady, a tak osobliwie „wzmocnioną” nazywano *Fliegerschokolade* lub *Panzerschokolade* (w zależności od grupy docelowej) [1].

Po II wojnie światowej metamfetamina zaczęła funkcjonować jako narkotyk, kiedy to w Japonii duże jej ilości wyprodukowane dla wojska zostały wprowadzone na rynek narkotykowy. Później, w latach sześćdziesiątych i siedemdziesiątych XX wieku, metamfetamina stała się popularna w Stanach Zjednoczonych i Australii. Następnie, w kolejnych dwóch dziesięcioleciach, jej rola stopniowo zanikła aż do lat dziewięćdziesiątych XX wieku, kiedy to również pojawiła się w Polsce, jednakże nie zyskała takiej popularności jak amfetamina. Dlatego też nielegalnych laboratoriów zajmujących się jej syntezą jest w Polsce stosunkowo niewiele.

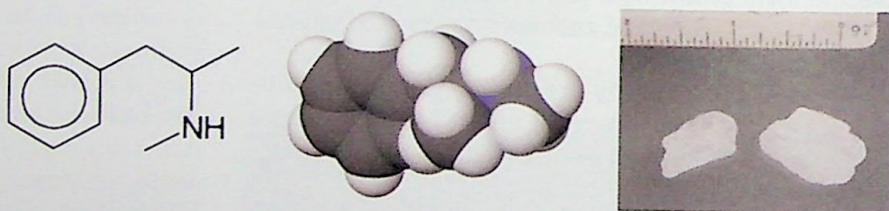
Metamfetamina

– informacje ogólne

Metamfetamina (ryc. 1, 2) jest narkotykiem syntetycznym rozprzeczonym na nielegalnym rynku

narkotykowym w postaci chlorowodoru. Działa na organizm ludzki w sposób podobny do kokainy [2]. Postaciami dominującymi są proszek oraz, coraz bardziej popularne, tabletki. Narkotyk ten jest silnie uzależniający, a dzięki powolnemu wydalaniu i z powodu braku metabolizmu przez wątrobę, działanie metamfetaminy na organizm ludzki utrzymuje się od 6 do 24 godzin. Dla porównania, w przypadku czystej amfetaminy są to 2 godziny, a dla kokainy tylko 30 minut.

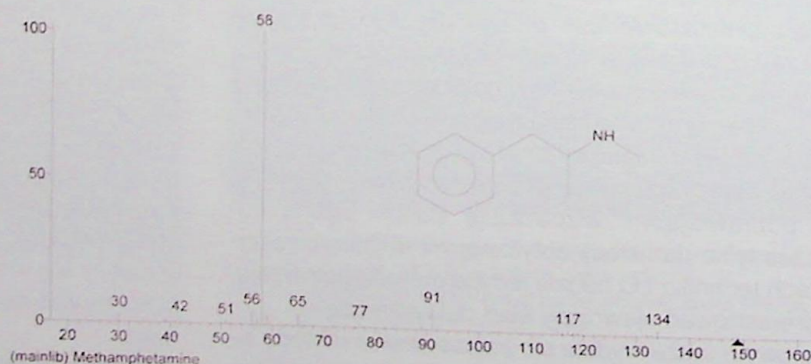
Atuty te oraz łatwy dostęp do efedryny ekstrahowanej z kory *Ephedra sinica*, pseudoefedryny dostępnej w aptekach bez recepty oraz fenyloalaniny dostępnej w aspartamie sprawiają, iż narkotyk staje się coraz bardziej popularny w USA. Głównymi producentami metamfetaminy w Europie są Holandia i Czechy, a największymi na świecie stały się państwa azjatyckie takie jak Chiny, Tajwan i Korea Południowa.



Ryc. 1. Wzór strukturalny i widok cząsteczki metamfetaminy oraz kryształy chlorowodoru metamfetaminy

Fig. 1. Structural formula and view of methamphetamine particle as well as methamphetamine hydrochloride

źródło: Krawczyk 2005 [2], zmienione



Ryc. 2. Widmo masowe metamfetaminy

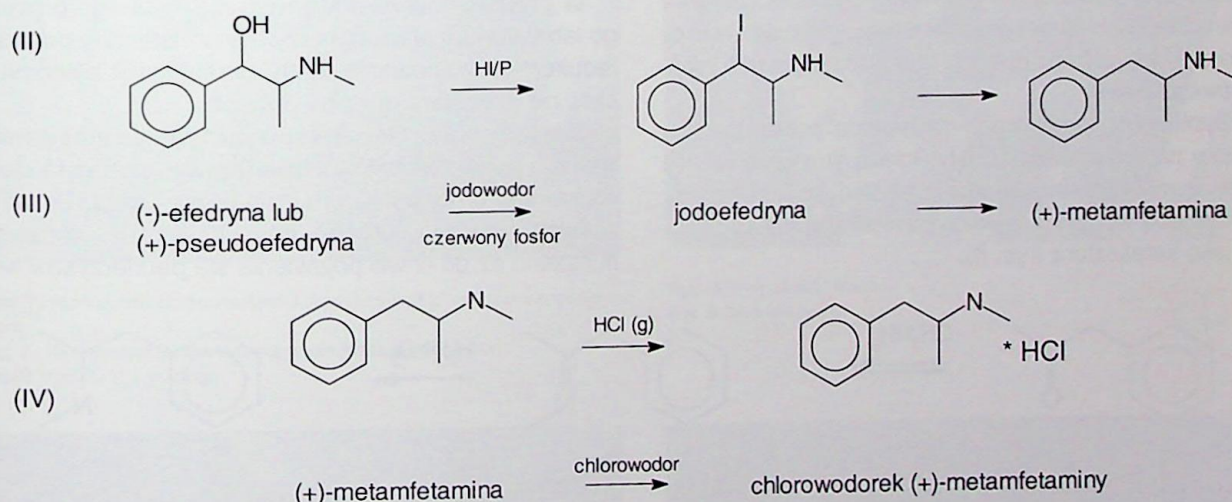
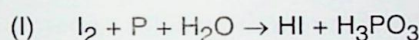
Fig. 2. Methamphetamine mass spectrum (source: NIST, 2002 [6])

źródło: NIST, 2002 [6]

Metody syntezy metamfetaminy w nielegalnych laboratoriach

Istnieje kilka metod syntezy metamfetaminy. Najbardziej popularne są dwie wymienione jako pierwsze.

- Metoda syntezy z efedryny (ryc. 3) – popularna w laboratoriach czeskich i holenderskich – polegająca na początku na wytworzeniu jodowodoru w wyniku reakcji jodu z czerwonym fosforem i wodą (I), a następnie na podstawieniu grupy hydroksylowej w efedrynie przez anion jodkowy (powstaje jodoefedryna). Następnie jodoefedryna jest redukowana do metamfetaminy, a anion jodkowy utleniany do jodu (II). Cały proces utleniania i redukcji jest cykliczny i w związku z tym bardzo wydajny. W ostatnim etapie (III) metamfetamina jest poddawana działaniu 37% kwasu solnego i wytrąca się osad chlorowodoru, który jest krystalizowany z acetonu, dając krystaliczny proszek chlorowodoru metamfetaminy [2, 3, 4].



Ryc. 3. Etapy syntezy metamfetaminy metodą syntezy z efedryny

Fig. 3. Stages of synthesis of methamphetamine from ephedrine (Figs. 3-6) Krawczyk, 2005 [2]

źródło (ryc. 3-6): Krawczyk, 2005 [2]

- Metoda syntezy poprzez redukcyjne aminowanie BMK (benzylometyloketonu) za pomocą amalgamatu glinu – bardzo popularna w Stanach Zjednoczonych i w Azji. Zostanie ona omówiona szerzej w dalszej części tekstu ze względu na polski przypadek nielegalnego laboratorium syntezy metamfetaminy na bazie tej właśnie metody [5].
- Metoda syntezy z efedryny lub pseudoefedryny poprzez zastosowanie reakcji Birch (redukcja efe-

dryny lub pseudoefedryny za pomocą litu rozpuszczonego w ciekłym amoniaku (ryc. 4).

- Synteza metodą Leuckarta, bardziej znana jako metoda syntezy amfetaminy, prowadzona w bardzo podobnych warunkach i z użyciem tego samego prekursora (BMK), lecz poprzez zastosowanie innego reagenta (zamiast mrówczanu amonu – N-metyloformamid). Składa się z trzech etapów (ryc. 5):

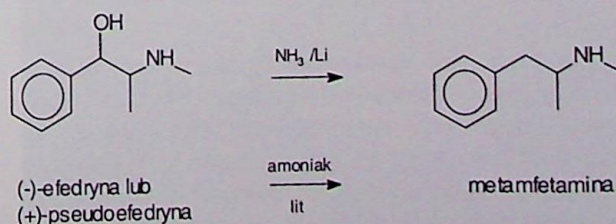
I etap – synteza N-formyloamfetaminy z BMK i N-metyloformamidem.

II etap – hydroliza N-formyloamfetaminy i otrzymanie zasadowej metamfetaminy

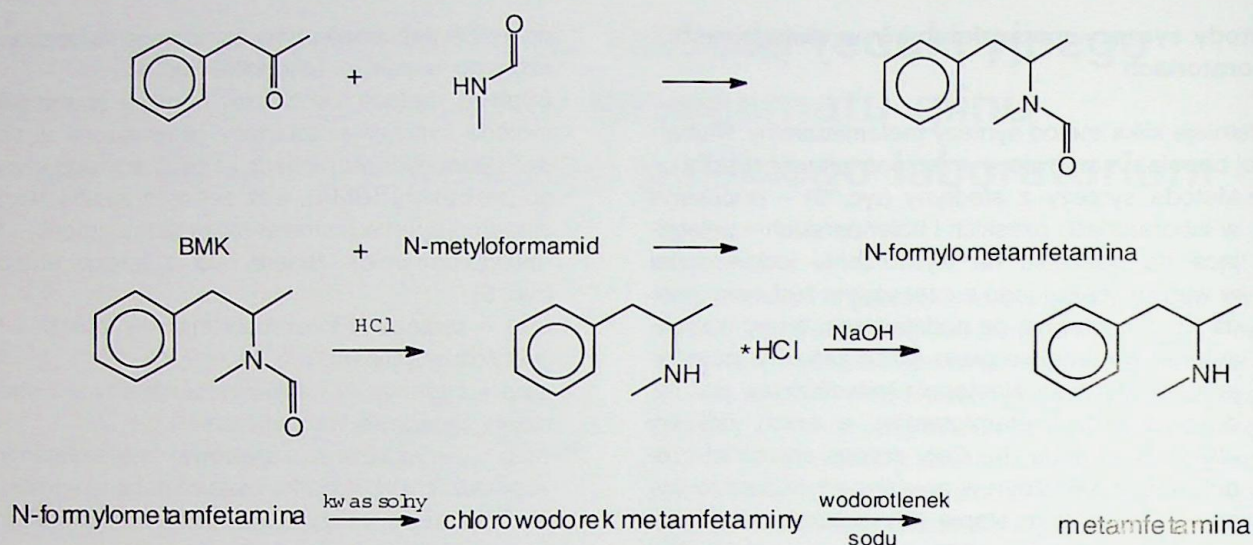
III etap – krystalizacja zasadowej metamfetaminy w postaci chlorowodoru metamfetaminy – reakcja identyczna jak w przypadku syntezy metamfetaminy z efedryny (ryc. 3).

Synteza metamfetaminy metodą redukcyjnego aminowania

Używane reagenty oraz warunki syntezy metamfetaminy poprzez redukcyjne aminowanie BMK zmieniają



Ryc. 4. Otrzymywanie metamfetaminy poprzez reakcję Birch
Fig. 4. Obtaining of amphetamine by Birch reaction



Ryc. 5. Dwa pierwsze etapy syntezy metamfetaminy metodą Leuckarta
Fig. 5. Two first stages of Leuckart methamphetamine synthesis route

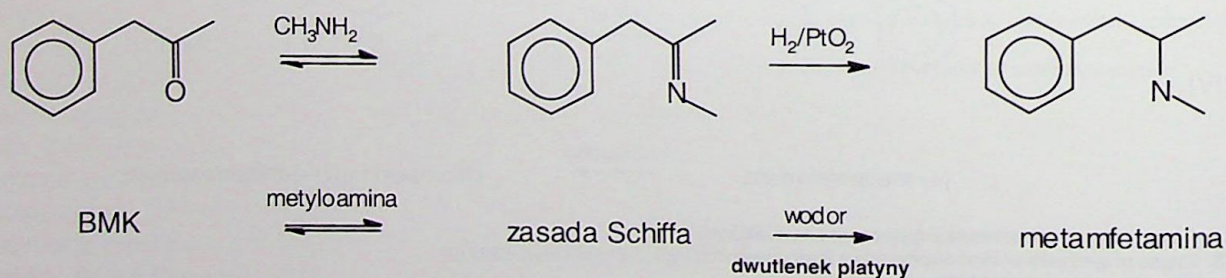
się w bardzo szerokich granicach, co wpływa na skład zanieczyszczeń analizowanych próbek. Typowymi zanieczyszczeniami są: BMK (substrat), amfetamina (produkt reakcji ubocznych), 1-fenyl-2-propanol (związek pośredni), N,N'-dimetyloamfetamina (produkt reakcji ubocznych), dibenzylketon (zanieczyszczenie wyjściowego BMK).

Synteza metamfetaminy tą metodą polega na początku na utworzeniu zasady Schiffa w wyniku reakcji BMK z metyloaminą, a następnie redukcji tej zasady za pomocą wodoru z wykorzystaniem dwutlenku platyny jako katalizatora (ryc. 6).

Synteza metamfetaminy metodą redukcyjnego aminowania BMK za pomocą amalgamatu glinu

W przypadku zlikwidowanego nielegalnego polskiego laboratorium etapy syntezy metamfetaminy poprzez redukcyjne aminowanie BMK przebiegały nieco inaczej, niż to zostało opisane powyżej.

Pierwszy etap polegał na przygotowaniu amalgamowanego glinu. Aluminiowa folia (spożywcza) była cięta na kawałki o boku 1–2 cm i zalewana wodą. Do mieszanki dodawano chlorek rtęci (II) (HgCl_2), a całość mieszało aż do chwili pojawienia się pęcherzyków wo-



Ryc. 6. Synteza metamfetaminy metodą redukcyjnego aminowania BMK
Fig. 6. Synthesis of methamphetamine by BMK reductive amination

Po odsączeniu katalizatora uzyskany roztwór poddawany jest destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Z powstałego oleju metamfetaminowego w wyniku reakcji z 37% kwasem solnym osad jest krystalizowany z acetonu, dając krystaliczny proszek chlorowodoru metamfetaminy (podobnie jak w przypadku pozostałych metod syntezy).

doru i srebrnych plam amalgamatu glinu na kawałkach folii. Następnie woda była dekantowana.

Drugi etap polegał na dodawaniu do folii roztworu BMK i chlorowodoru metyloaminy w alkoholu izopropylowym oraz dodawaniu zasady (np. wodnego roztworu wodorotlenku sodu). Całość była mieszana przez 6 godzin w temp. 40–60°C (reakcja jest egzotermiczna i wymaga chłodzenia mieszaniny).

W trzecim etapie, po zakończeniu reakcji, osad tlenku glinu i resztek folii aluminiowej był odsączany, a roztwór metamfetaminy w alkoholu poddawany destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem.

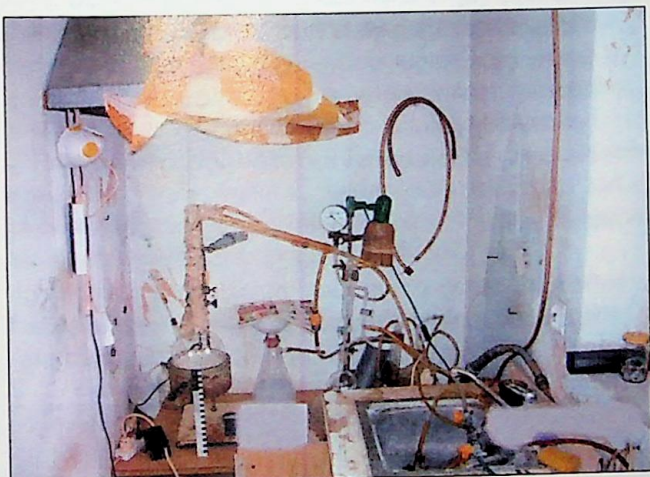
Czwarty etap polegał na przeprowadzeniu zasadowej metamfetaminy w krystaliczny chlorowodorek metamfetaminy z użyciem gazowego chlorowodoru, jak to ma miejsce w pozostałych metodach syntezy metamfetaminy.

Podczas oględzin nielegalnego laboratorium znajdującego się w mieszkaniu zabezpieczono jedno stanowisko do prowadzenia destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, w której wykorzystywano dwuszyjną kolbę okrągłodenną (ryc. 7, 8, 9) o poj. 2 l, nie działającą w chwili oględzin. Ponadto zabezpieczono reaktor szklany czterosztywny o pojemności 6 dm³, kolbę płaskodenną o pojemności 6 dm³, kolbę o pojemności

4 dm³, trzy kolby o pojemności 1 dm³, trzy zamrażarki służące do wytwarzania lodu oraz szereg innych przedmiotów potrzebnych do zbudowania pełnych linii technologicznych do syntezy metamfetaminy bądź linii technologicznych do prowadzenia destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (kolumny, nasadki destylacyjne, mieszadła magnetyczne, reduktory). Zabezpieczony sprzęt laboratoryjny pozwalał na wyprodukowanie w jednym cyklu produkcyjnym ok. 1,8 kg gotowego produktu.

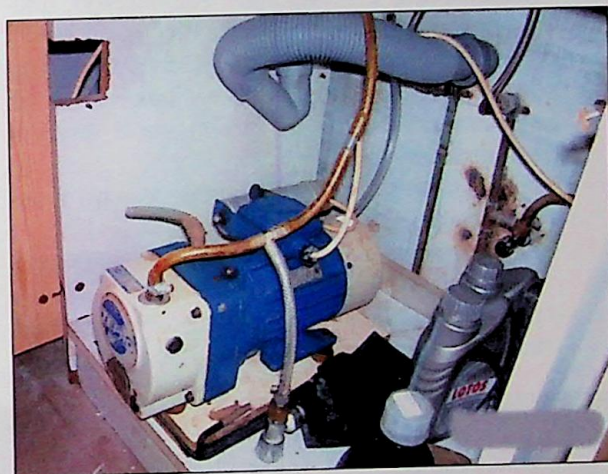
W pomieszczeniu, gdzie przeprowadzano oględziny, zabezpieczono również:

- 581 g chlorowodoru metylowego oraz inne reagenty, takie jak: wodorotlenek sodu, kwas siarkowy, kwas solny, alkohol etylowy, benzen, kwas mrówkowy, chlorek metylenu, toluen, aceton, folię aluminiową pociętą na kawałki (ryc. 10);

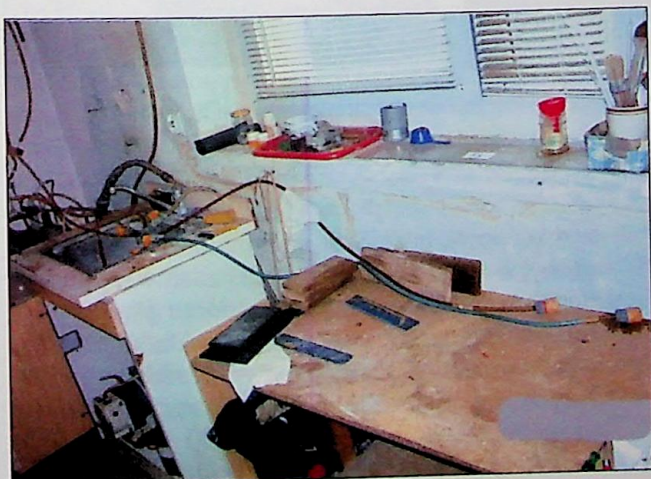


Ryc. 7. Stanowisko do prowadzenia destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem

Fig. 7. Workstation for performing underpressure distillation
źródło (ryc. 7–11): autorzy



Ryc. 8. Pompa próżniowa
Fig. 8. Vacuum pump



Ryc. 9. Elementy aparatury próżniowej
Fig. 9. Elements of vacuum system



Ryc. 10. Pocięte fragmenty folii aluminiowej
Fig. 10. Cut fragments of aluminium foil

- kserokopie opisów syntez chemicznych (bądź ich różnych etapów) prowadzących do uzyskania następujących środków psychotropowych:
 - metamfetaminy z BMK, w reakcji aminowania redukcyjnego z wykorzystaniem metyloaminy (lub jej soli – chlorowodoru) i amalgamowanego glinu
 - PMMA (parametoksymetamfetaminy) z p-metoksy-BMK, w reakcji aminowania redukcyjnego z wykorzystaniem metyloaminy (lub jej soli – chlorowodoru) i amalgamowanego glinu
 - amfetaminy z BMK, w reakcji Leuckarta z wykorzystaniem mrówczanu amonu
 - MDMA (3,4-metylenodioksymetamfetaminy) z PMK (keton piperonylo-metylowy) metodą aminowania redukcyjnego z wykorzystaniem nitrometanu oraz amalgamowanego glinu
 - metakwalonu z bezwodnika izatoinowego, orto-toluidyny oraz acetyloacetonu
- opisy syntez chemicznych (bądź ich różnych etapów) prowadzących do uzyskania prekursorów lub związków pośrednich do otrzymywania środków psychotropowych:
 - fenylopropenu z alkoholu cynamonowego, z wykorzystaniem jodowodoru
 - fenylopropenu z benzenu i alkoholu alilowego, przy udziale chlorku żelaza (III)
 - p-metoksy-BMK (błędnie określanego przez autora notatek skrótem PMK) w reakcji utleniania

- BMK w reakcji izomeryzacji aldehydu alfa-metylofenylooctowego pod wpływem kwasu siarkowego lub chlorku rtęci
- opisy sposobów otrzymywania reagentów wykorzystywanych w syntezach środków odurzających:
 - chlorku rtęci (II) z tlenku rtęci lub rtęci metalicznej
 - chlorowodoru z chlorku sodu i kwasu siarkowego
 - chlorowodoru metyloaminy z urotropiny i kwasu solnego
 - kwasu jodowodorowego z jodku sodu lub potasu i kwasu fosforowego
 - formamidu z kwasu mrówkowego i amoniaku oraz z kwasu mrówkowego i mocznika
 - mrówczanu amonu z kwasu mrówkowego i amoniaku oraz z kwasu mrówkowego i węglanu amonu
 - amalgamowanego glinu z folii aluminiowej i chlorku rtęci (II)
- różnego rodzaju szkice (m.in. zestawu do otrzymywania gazowego chlorowodoru), obliczenia chemiczne, dokumenty zakupu, wzory chemiczne i certyfikaty jakości odczynników;
- elementy do produkcji tabletek (ryc. 11 a–c).

Wnioski

- Rozpatrywany przypadek polskiego nielegalnego laboratorium produkującego metamfetaminę jest dość szczególny zarówno ze względu na sam pro-



Ryc. 11a–c. Elementy do „tabletkowania” zabezpieczone podczas oględzin
Fig. 11a–c. Elements for tabletting recovered during crime scene inspection

- anetolu kwasem nadmrówkowym (otrzymywanym z kwasu mrówkowego i nadtlenu wodoru), a następnie odwodnienia powstałego produktu przejściowego (diolu) kwasem siarkowym
- BMK w reakcji utleniania alfa-metylostyrenu kwasem nadmrówkowym (otrzymywanym z kwasu mrówkowego i nadtlenu wodoru), a następnie odwodnienia/izomeryzacji powstałego produktu przejściowego (2-fenilo-1,2-propanodiolu) przy użyciu kwasu siarkowego

dukt końcowy, jakim jest metamfetamina, narkotyk niezbyt w Polsce popularny, jak i zastosowaną metodę syntezy (z użyciem amalgamatu glinu).

- Zabezpieczony sprzęt w postaci szkła laboratoryjnego, zamrażarek, pomp i innych przedmiotów służących do syntezy metamfetaminy pozwalał na wyprodukowanie w jednym cyklu produkcyjnym ok. 1,8 kg gotowego produktu.
- Znalezione w miejscu produkcji znaczne ilości notatek zawierające opisy syntez chemicznych, róż-

nego rodzaju szkice, obliczenia chemiczne czy wzory chemiczne i certyfikaty jakości odczynników świadczą jednoznacznie o charakterze odbywającej się produkcji.

- Opisujący przypadek nielegalnego laboratorium świadczyć może o nieprzewidywalności procederu związanego z produkcją narkotyków w naszym kraju. Można domniemywać, że w niedalekiej przyszłości nielegalne syntezy narkotyków mogą się opierać na mniej popularnych, ale skutecznych metodach produkcji, dotychczas traktowanych marginalnie.

Alicja Olek, Robert Bachliński

BIBLIOGRAFIA

1. Doyle D.: Hitler's Medical Care, „Journal of the Royal College of Physicians of Edinburgh” 2005, nr 35, s. 75–82.
2. Krawczyk W.: Nielegalne laboratoria narkotkowe, Wydawnictwo Centralnego Laboratorium Kryminalistycznego KGP, Warszawa 2005.
3. Krawczyk W., Kała M., Gruza E., Błachut D., Tomaszewski W., Perkowska I., Sokołowska-Jabłońska Z., Lechowicz W.: Badania narkotyków. Cz. 1, „Problemy Kryminalistyki” 2003, nr 242, s. 7–15.
4. Skinner H.F.: Methamphetamine Synthesis via Hydroidic Acid/Red Phosphorus Reduction of Ephedrine, „Forensic Science International” 1990, nr 48, s. 123.
5. Skinner H.F.: Methamphetamine Synthesis via reductive alkylation hydrogenolysis of phenyl-2-propanone with n-benzylmethylamine, „Forensic Science International” 1993, nr 60, s. 155.
6. The NIST – Mass Spectral Search Program V. 2.0a, National Institute of Standard and Technology 2002.

Streszczenie

Metoda syntezy metamfetaminy za pomocą amalgamatu glinu polega na użyciu mieszaniny folii aluminiowej z chlorkiem rtęci i wytworzeniu w ten sposób na kawałkach folii plam amalgamatu glinu. Następnie do folii dodaje się roztwór BMK i chlorowodoru metyloaminy w alkoholu izopropylowym oraz zasady (np. wodorotlenku sodu) i czeka na zakończenie silnie egzotermicznej reakcji, pamiętając o chłodzeniu mieszaniny. Powstały roztwór metamfetaminy w alkoholu poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Końcowy produkt syntezy, czyli chlorowodorek metamfetaminy, krystalizuje na skutek działania gazowego chlorowodoru na płynną metamfetaminę. Z zabezpieczonego sprzętu laboratoryjnego można było wyprodukować w jednym cyklu produkcyjnym ok. 1,8 kg chlorowodoru metamfetaminy.

Słowa kluczowe: metamfetamina, nielegalne laboratorium, synteza chemiczna.

Summary

The method of amphetamine synthesis with aluminium amalgamate involves using a mixture of aluminium foil with mercury chloride and thus generating stains of aluminium amalgamate on foil fragments. Subsequently, solution of BMK and methylamine hydrochloride and isopropyl alcohol, as well as base (e.g. sodium hydrochloride) are added to the foil and the only thing left is to wait for completion of this highly exothermic reaction not forgetting about cooling down of the mixture. Obtained metamphetamine alcohol solution undergoes distillation under lowered pressure. The end product of synthesis, i.e. metamphetamine hydrochloride crystallises as the result of treatment liquid metamphetamine with gas hydrochloride. The seized clandestine laboratory production line enabled producing approx. 1.8 kilo of metamphetamine hydrochloride in one cycle.

Keywords: metamphetamine, clandestine laboratories, synthesis route.

WYKAZ TYTUŁÓW CZASOPISM POLSKICH ZAPRENUMEROWANYCH PRZEZ CLK KGP NA ROK 2009

Audio
Poligrafika
Świat Druku
Foto Kurier
PC World Komputer DVD
Ciężarówki i Autobusy
Paragraf na Drodze
Motocykl
Auto Technika Motoryzacyjna
Transport Technika Motoryzacyjna
Rzeczoznawca Samochodowy
Arsenal
Strzał
Archiwum Medycyny Sądowej i Kryminologii
Atest – Ochrona Pracy
Monitor Polski
Print & Publishing
Przegląd Policyjny
Z Zagadnień Nauk Sądowych
Analityka
Lab
Problemy Jakości