



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : G01N 33/28, 31/22, C10L 1/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/07460 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. März 1995 (16.03.95)		
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"><tr><td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;">(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/02824 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. August 1994 (25.08.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 29 953.9 4. September 1993 (04.09.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DYLLICK-BRENNINGER, Rainer [DE/DE]; Weinheimer Strasse 44, D-69469 Weinheim (DE). SCHLÖSSER, Ulrike [DE/DE]; In den Weingärten 25, D-67071 Ludwigshafen (DE). KURTZ, Walter [DE/DE]; Sonnenwendstrasse 73, D-67098 Bad Dürkheim (DE). LAMM, Gunther [DE/DE]; Heinrich-Heine-Strasse 7, D-67454 Haßloch (DE).</td><td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;">(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, NO, NZ, PL, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></td></tr></table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/02824 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. August 1994 (25.08.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 29 953.9 4. September 1993 (04.09.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DYLLICK-BRENNINGER, Rainer [DE/DE]; Weinheimer Strasse 44, D-69469 Weinheim (DE). SCHLÖSSER, Ulrike [DE/DE]; In den Weingärten 25, D-67071 Ludwigshafen (DE). KURTZ, Walter [DE/DE]; Sonnenwendstrasse 73, D-67098 Bad Dürkheim (DE). LAMM, Gunther [DE/DE]; Heinrich-Heine-Strasse 7, D-67454 Haßloch (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, NO, NZ, PL, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/02824 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. August 1994 (25.08.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 29 953.9 4. September 1993 (04.09.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DYLLICK-BRENNINGER, Rainer [DE/DE]; Weinheimer Strasse 44, D-69469 Weinheim (DE). SCHLÖSSER, Ulrike [DE/DE]; In den Weingärten 25, D-67071 Ludwigshafen (DE). KURTZ, Walter [DE/DE]; Sonnenwendstrasse 73, D-67098 Bad Dürkheim (DE). LAMM, Gunther [DE/DE]; Heinrich-Heine-Strasse 7, D-67454 Haßloch (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, NO, NZ, PL, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>			
(54) Title: METHOD OF DETECTING NAPHTHYLAMINES IN MINERAL OILS				
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM NACHWEIS VON NAPHTHYLAMINEN IN MINERALÖLEN				
(57) Abstract The invention concerns a method of detecting the presence of naphthylamines used as tracers in mineral oils, the naphthylamine being extracted by treating the mineral oil with an aqueous medium and coupled in the aqueous phase with a diazonium salt to form an azo-dye. The invention also concerns the use of special naphthylamines as tracers for mineral oils, as well as mineral oils containing these special naphthylamines.				
(57) Zusammenfassung Verfahren zum Nachweis von Naphthylaminen, die als Markierungsmittel in Mineralölen enthalten sind, wobei man das Naphthylamin durch Behandeln des Mineralöls mit einem wäßrigen Medium extrahiert und in der wäßrigen Phase mit einem Diazoniumsalz unter Bildung eines Azofarbstoffs kuppelt, die Verwendung von speziellen Naphthylaminen als Markierungsmittel für Mineralöle sowie Mineralöle, enthaltend diese speziellen Naphthylamine.				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren zum Nachweis von Naphthylaminen in Mineralölen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zum Nachweis von Naphthylaminen, die als Markierungsmittel in Mineralölen enthalten sind, wobei man das Naphthylamin durch Behandeln des Mineralöls mit einem wäßrigen Medium extrahiert und in der wäßrigen Phase mit einem Diazoniumsalz eines aromatischen Amins unter Bildung eines Azofarbstoffs kuppelt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung von speziellen Naphthylaminen als Markierungsmittel für Mineralöle sowie Mineralöle, enthaltend diese Naphthylamine.

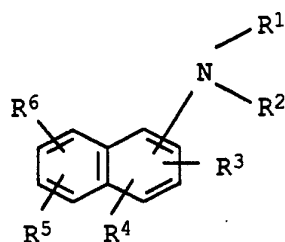
Aus der US-A-4 209 302 ist die Verwendung von 1- oder 2-(3-Morpholinopropylamino)naphthalin, 1- oder 2-(3-Dimethylaminopropylamino)naphthalin oder 1- oder 2-(3-Diethylaminopropylamino)naphthalin als Markierungsmittel bekannt.

Der Nachweis dieser Verbindungen wird dabei durch Umsetzung der entsprechenden Naphthylamine mit diazotiertem 2-Chlor-4-nitroanilin vorgenommen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß diese Markierungs- und Nachweismethode noch nicht voll befriedigend ist, da u.a. die Stabilität des Diazoniumsalzes gering ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, ein neues Verfahren zum Nachweis von mit Naphthylaminen markierten Mineralölen bereitzustellen. Das neue Verfahren sollte in einfacher Weise durchführbar sein. Dabei sollten selbst noch sehr kleine Mengen an Markierstoff durch eine starke Farbreaktion sichtbar gemacht werden können. Schließlich sollte der Marker nicht durch einfache Extraktion mit Wasser aus dem markiertem Mineralöl entfernbar sein.

Es wurde nun gefunden, daß der Nachweis der Anwesenheit von Naphthylaminen der Formel I

40



(I),

45

2

in der

- 5 R^1 und R^2 unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, das gegebenenfalls substituiert ist und durch 1 bis 3 Sauerstoffatome in Etherfunktion oder 1 bis 3 C_1 - C_4 -Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, C_3 - C_{18} -Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder R^1 und R^2 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom
- 10 einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der ein weiteres Heteroatom aufweisen kann, und
- 15 R^3, R^4, R^5 und R^6 unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, Benzyl, Cyano, Nitro, C_1 - C_4 -Alkanoyl, C_1 - C_4 -Alkanoylamino, Benzoylamino, Hydroxysulfonyl oder einen Rest der Formel OL^1 , $COOL^1$, NL^1L^2 oder $CONL^1L^2$, worin L^1 und L^2 jeweils für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl,
- 20 C_5 - C_7 -Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl stehen, oder R^3 zusammen mit R^2 C_3 -Alkylen, das gegebenenfalls durch Hydroxy substituiert ist, bedeuten, wobei, wenn die Reste NR^1R^2 und NL^1L^2 peri-ständig sind, R^1 und L^1 zusammen auch Iso-
- 25 propyliden bedeuten können,

in Mineralölen vorteilhaft gelingt, wenn man das Naphthylamin der Formel I durch Behandeln des Mineralöls mit einem wäßrigen Medium extrahiert und in der wäßrigen Phase, gegebenenfalls in Gegenwart

30 eines Puffers, mit einem Diazoniumsalz, das sich von einem Amin aus der Aminoanthrachinonreihe ableitet, unter Bildung eines Azofarbstoffs kuppelt.

Alle in den Naphthylaminen auftretenden Alkyl- und Alkenylgruppen

35 können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

Im erfindungsgemäßen Sinn sind unter Alkenylresten im wesentlichen solche Reste zu verstehen, die 1 bis 3 Doppelbindungen aufweisen.

40 Wenn in der obengenannten Formel I substituierte Alkylgruppen auftreten, so können, sofern nicht anders vermerkt, als Substituenten z.B. Hydroxy, Amino, Morpholinyl oder Phenyl, in Betracht kommen. Die Alkylgruppen weisen dabei in der Regel 1 oder 2 Sub-

45 stituenten auf.

3

Wenn in der obengenannten Formel I substituierte Phenylgruppen auftreten, so können als Substituenten z.B. C₁-C₁₂-Alkyl, Hydroxy oder C₁-C₄-Alkoxy in Betracht kommen. Die Phenylgruppen weisen dabei in der Regel 1 bis 3 Substituenten auf.

5

Wenn R¹ und R² zusammen mit dem verbindenden Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der ein weiteres Heteroatom aufweisen kann, bedeuten, so können dafür z.B. Pyrrolidinyl, Piperidinyl, Morpholinyl, Piperazinyl oder

10 N-(C₁-C₄-Alkyl)piperazinyl in Betracht kommen.

Reste R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, L¹, und L² sind z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl,

15 Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl oder Isooctyl.

Reste R¹, R², L¹ und L² sind weiterhin z.B., 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 2-Hydroxybutyl, 4-Hydroxybutyl, 5-Hydroxypentyl, 6-Hydroxyhexyl, 5-Hydroxy-3-oxapentyl, Benzyl,

20 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl, 2-Aminoethyl, 2- oder 3-Aminopropyl, 2- oder 4-Aminobutyl, 2-Morpholinylethyl, 2- oder 3-Morpholinylpropyl, 2- oder 4-Morpholinylbutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Phenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethoxyphenyl oder 2,4-Dimethoxyphenyl.

Reste R¹ und R² sind weiterhin z.B. Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, 3,5,5,7-Tetramethylnonyl, Iso-

30 und Isotridecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen - vgl. dazu Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 7, Seiten 215 bis 217, sowie Band 11, Seiten 435 und 436), Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2- oder 3-Propoxypropyl, 2- oder 3-Butoxypropyl, 2- oder 4-Methoxybutyl, 2- oder 4-Ethoxybutyl, 2- oder 4-Propoxybutyl, 2- oder 4-Butoxybutyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 4,8-Dioxanonyl, 3,7-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, 4,8-Dioxadecyl, 3,6,8-Trioxadecyl, 3,6,9-Trioxaundecyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2-Diethylaminoethyl, 2- oder 3-Dimethylaminopropyl, 2- oder 3-Diethylaminopropyl, 2- oder 4-Dimethylaminopropyl, 2- oder 4-Diethylaminobutyl, 3,6-Dimethyl-3,6-diaza-

40 heptyl, 3,6,9-Trimethyl-3,6,9-triazadecyl, 2-(1-Methoxyethoxy)ethyl, 2-(1-Ethoxyethoxy)ethyl, 2-(1-Isobutoxyethoxy)ethyl, 2- oder 3-(1-Methoxyethoxy)propyl, 2- oder

- 3-(1-Ethoxyethoxy)propyl, 2- oder 3-(1-Isobutoxyethoxy)-propyl, Allyl, Prop-1-en-1-yl, Methallyl, Ethallyl, Pentenyl, Pentadienyl, Hexadienyl, 3,7-Dimethylocta-1,6-dien-1-yl, Undec-10-en-1-yl, 6,10-Dimethylundeca-5,9-dien-2-yl, 3,7,11-Trimethyl-dodeca-1,6,10-trien-1-yl, 3,7,11-Trimethyldodeca-2,6,10-trien-1-yl, Octadec-9-en-1-yl, Octadeca-9,12-dien-1-yl, Octadeca-9,12,15-trien-1-yl oder 6,10,14-Trimethylpentadeca-5,9,13-trien-2-yl,
- 10 Reste R³, R⁴, R⁵ und R⁶ sind weiterhin z.B. Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Isobutyryl, Formylamino, Acetylamino, Propionylamino, Butyrylamino, Isobutyrylamino, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec-Butoxy, tert-Butoxy, Pentyloxy, Isopentyloxy, Neopentyloxy, tert-Pentyloxy,
- 15 Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, Isooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Amino, Mono- oder Dimethylamino, Mono- oder Diethylamino, Mono- oder Dipropylamino, Mono- oder Diisopropylamino, Mono- oder Dibutylamino, N-Methyl-N-ethylamino, Mono- oder Dicyclohexylamino, N-Methyl-N-cyclohexylamino, Phenylamino, N-Phenyl-N-methyl-
- 20 lamino, Carbamoyl, Mono- oder Dimethylcarbamoyl, Mono- oder Diethylcarbamoyl, Mono- oder Dipropylcarbamoyl, Mono- oder Diisopropylcarbamoyl, Mono- oder Dibutylcarbamoyl, N-Methyl-N-ethylcarbamoyl, Phenylcarbamoyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Isopropoxycarbonyl, Butoxycarbonyl oder Phenoxycarbo-
- 25 nyl.

Reste R² und R³ zusammen sind z.B. 1,3-Propylen oder 2-Hydroxy-1,3-propylen.

- 30 Bevorzugt ist ein Verfahren zum Nachweis von Naphthylaminen der Formel I, in der

- R¹ und R² unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C₁-C₁₅-Alkyl, das gegebenenfalls substituiert ist und
- 35 durch 1 bis 3 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, Cyclohexyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder R¹ und R² zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der ein weiteres
- 40 Heteroatom aufweisen kann, und

- zwei der Reste R³, R⁴, R⁵ und R⁶ jeweils Wasserstoff und die anderen beiden unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Hydroxy, Nitro,
- 45 C₁-C₄-Alkanoylamino, Benzoylamino, einen Rest der Formel NL¹L², worin L¹ und L² unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl stehen, Cyano

5

oder Carboxyl bedeuten, wobei, wenn die Reste NR^1R^2 und NL^1L^2 peri-ständig sind, R^1 und L^1 zusammen auch Isopropyliden bedeuten können.

5 Besonders bevorzugt ist ein Verfahren zum Nachweis von Naphthylaminen der Formel I, in der R^1 Wasserstoff, R^2 $\text{C}_1\text{-C}_{15}$ -Alkyl, das durch 1 bis 3 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, oder Cyclohexyl und einer der Reste R^3 , R^4 , R^5 und R^6 Hydroxy oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy und die anderen Wasserstoff bedeuten.

10

Bevorzugt ist auch ein Verfahren zum Nachweis von Naphthylaminen der Formel I, wobei man das Naphthylamin der Formel I durch Behandeln des Mineralöls mit einer, vorzugsweise sauren, wäßrigen Lösung eines Diazoniumsalzes, das sich von einem Amin aus der

15 Aminoanthrachinonreihe ableitet, extrahiert und anschließend, gegebenenfalls in Gegenwart eines Puffers, mit dem Diazoniumsalz unter Bildung eines Azofarbstoffs kuppelt.

Als Amin aus der Anthrachinonreihe ist 1-Aminoanthrachinon beson-

20 ders hervorzuheben.

Unter Mineralölen im erfindungsgemäßen Sinn sind beispielsweise Treibstoffe, wie Benzin, Kerosin oder Dieselöl, oder Öle, wie Heizöl oder Motorenöl, zu verstehen.

25

Zum Markieren von Mineralöl werden die Naphthylamine der Formel I entweder in Substanz oder in Form von Lösungen angewandt. Als Lösungsmittel eignen sich vorzugsweise aromatische Kohlenwasser-

30 höherer Aromaten, das unter dem Namen Shellsol® AB (Fa. Shell) handelsüblich ist. Um eine hohe Viskosität der resultierenden Lösungen zu vermeiden, wählt man im allgemeinen eine Konzentration an Naphthylamin I von 30 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Lösung.

35

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens gelingt es sehr einfach, die Naphthylamine der Formel I in Mineralölen nachzuweisen, selbst wenn die Markierungssubstanzen nur in einer Konzentration von ungefähr 10 ppm oder darunter vorliegen.

40

Wenn man das Naphthylamin der Formel I mit einer sauren wäßrigen Lösung eines Diazoniumsalzes extrahiert, so sind geeignete Säuren z.B. anorganische oder organische Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure

45 oder Propionsäure. Die sauren wäßrigen Lösungen weisen im allgemeinen eine Säurekonzentration von 0,5 bis 20 Gew.-% auf.

6

Geeignete wäßrige Medien zur Extraktion der Naphthylamine der Formel I aus dem Mineralöl sind z.B. Wasser oder Gemische von Wasser mit Säuren und/oder wassermischbaren organischen Lösungsmitteln und/oder anorganischen Substanzen.

5

Als Säuren kommen dabei die obengenannten Säuren in der angegebenen Konzentration in Betracht.

Wassermischbare organische Lösungsmittel sind z.B. Alkohole, wie

- 10 Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Ethylenglykol oder 1,2-Propylenglykol, Ether, wie 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 2-Butoxyethanol, 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol, 1-Methoxypropan-2-ol oder Tetrahydrofuran, Carbonsäureamide, wie N,N-Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon, Propylencarbonat, Dimethylsulfoxid oder
- 15 Sulfolan. Der Anteil an wassermischbarem organischem Lösungsmittel liegt im allgemeinen bei 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des wäßrigen Mediums.

Anorganische Substanzen sind z.B. Salze, wie Alkalihalogenide,

- 20 Aluminiumhalogenide, Zinkhalogenide oder Ammoniumsalze.

Die Anwendung von wäßriger Säure, die gegebenenfalls noch ein wassermischbares organisches Lösungsmittel enthält, als wäßriges Medium ist bevorzugt.

25

Um zu einer optimalen Kupplungsreaktion, die gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels verläuft, und daraus resultierend zu einer Optimierung der Ausbeute an Azofarbstoff zu gelangen, empfiehlt es sich den pH-Wert durch Anwendung von Puffersubstanzen zu kontrollieren und die Reaktionspartner im günstigen Mol-

30 verhältnis (Naphthylamin : Diazoniumsalz 1 : 500 bis 1 : 10, vorzugsweise 1 : 100 bis 1 : 20) anzuwenden.

Geeignete Puffersubstanzen sind z.B. Alkaliacetate, Monoalkalicitrate, Alkalidihydrogenphosphate, wobei insbesondere jeweils die Natriumsalze zu nennen sind, oder solche Puffersysteme, wie sie im Handbook of Chemistry and Physics, 65th Ed., 1984-1985, Seiten D148 bis D150, genannt sind.

- 40 Geeignete Anionen, die als Gegenionen zu den Diazoniumkationen in Betracht kommen, sind die dort üblichen Anionen, wie Chlorid, Hydrogensulfat, Sulfat, Dihydrogenphosphat, Monohydrogenphosphat, Phosphat, Tetrafluoroborat, Tetrachlorozinkat oder Acetat.

45

7

In manchen Fällen ist es vorteilhaft, noch geringe Mengen an Alkalisalzen von Arylsulfonsäuren, z.B. das Natriumsalz der Naphthalin-1,5-disulfonsäure, als Stabilisator für die Diazoniumsalze zuzusetzen.

5

Zur Nachweisreaktion verwendet man in der Regel eine wäßrige Lösung eines Diazoniumsalzes, die 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Lösung, an Diazoniumsalz aufweist. Je Gewichtsteil markiertes Mineralöl werden dabei im allgemeinen 0,01 bis

10 1 Gew.-Teile Diazoniumsalzlösung angewandt.

Der Nachweis der Naphthylamine der Formel I in Mineralölen gelingt weiterhin vorteilhaft, wenn man das Naphthylamin der Formel I durch Behandeln des Mineralöls mit einem wäßrigen Medium extra-

15 hiert und in der wäßrigen Phase, gegebenenfalls in Gegenwart eines Puffers, mit einem Diazoniumsalz, das sich von einem Amin aus der Aminoanthrachinonreihe ableitet und sich in festem Aggregatzustand auf einem Träger befindet, unter Bildung eines Azofarbstoffs kuppelt.

20

Geeignete Träger sind anorganische Materialien, wie Aktivkohle, Molekularsiebe, Kieselgur, Titandioxid, Aluminiumoxid oder Calciumchlorid, oder organische Materialien, wie Cellulosefasern, Baumwolle, Holzschliff, Polystyrol oder Polyvinylchlorid.

25

Nach der Zugabe des auf dem Träger befindlichen Diazoniumsalzes zum wäßrigen Extrakt des Naphthylamins der Formel I wird das Diazoniumsalz ganz oder teilweise gelöst und so für die Azokuppung zur Verfügung gestellt.

30

Geeignet als Träger ist auch ein Papierstreifen, z.B. aus Filterpapier. Er kann mit einer Lösung eines der obengenannten Diazoniumsalze imprägniert und getrocknet werden. (Durch Lagerung der imprägnierten Papierstreifen im Trockenen und im Dunkeln kann da-

35 bei die Zersetzung des Diazoniumsalzes verhindert werden).

Wenn man einen solchen imprägnierten Papierstreifen in den wäßrigen Extrakt eintaucht, kommt es an seiner Oberfläche durch die Bildung eines Azofarbstoffs zu einer Farbreaktion. Auf diesem Weg

40 können die Naphthylamine der Formel I auf äußerst einfache Weise nachgewiesen werden.

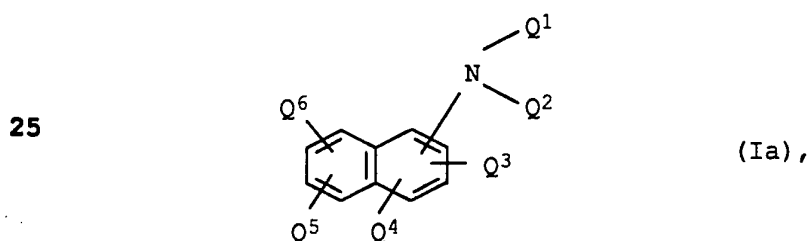
Eine vorteilhafte Methode besteht auch darin, zum wäßrigen Extrakt einige Schnipsel des imprägnierten Papierstreifens zu geben

45 und gegebenenfalls kurzzeitig zu erwärmen.

8

- Als vorteilhaft hat sich der Nachweis der Naphthylamine der Formel I mittels eines "Diazopapiers" oder einer "Diazofolie" erwiesen. Diese Diazoindikatoren werden durch Tränken eines Papiers, z. B. eines Filterpapiers, oder einer Dünnschichtchromatographie-
 5 folie, die z. B. mit Cellulose beschichtet ist, mit der entsprechenden Diazoniumsalzlösung hergestellt, wobei man den Bereich unbehandelt läßt, der beim Entwickeln direkt in Kontakt mit dem wäßrigen Extrakt kommt. Durch Eintauchen eines so hergestellten Papier- oder Folienstreifens in den wäßrigen Extrakt läßt sich
 10 die Azofarbstoffausbeute nach Art einer Papierchromatographie optimieren. Der dabei sich bildende Azofarbstoff bleibt am Start und wird durch laufend nachgeliefertes Naphthylamin aufkonzentriert und ist deshalb gut nachzuweisen.
- 15 Bei den Naphthylaminen der Formel I handelt es sich um übliche an sich bekannte Produkte aus der Farbstoffherstellung. Sie sind leicht zugänglich.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von
 20 Naphthylaminen der Formel Ia



30
 in der

- Q¹ und Q² unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff,
 C₁-C₁₈-Alkyl, das durch 1 bis 3 Sauerstoffatome in
 35 Etherfunktion unterbrochen sein kann, C₅-C₇-Cycloalkyl,
 C₃-C₁₈-Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl
 oder Q¹ und Q² zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der als weiteres Heteroatom Sauerstoff aufweisen kann, und
 40

- Q³, Q⁴, Q⁵ und Q⁶ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff,
 C₁-C₈-Alkyl, Benzyl, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkanoyl,
 C₁-C₄-Alkanoylamino, Benzoylamino, Hydroxysulfonyl oder
 45 einen Rest der Formel OZ¹, COOZ¹, NZ¹Z² oder CONZ¹Z²,
 worin Z¹ und Z² jeweils für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl,
 das durch Hydroxy oder Phenyl substituiert sein kann,

9

- 5 C₅-C₇-Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl stehen, oder Q³ zusammen mit Q² C₃-Alkylen, das gegebenenfalls durch Hydroxy substituiert ist, bedeuten, wobei, wenn die Reste NR¹R² und NZ¹Z² peri-ständig sind, R¹ und Z¹ zusammen auch Isopropyliden bedeuten können,

zum Markieren von Mineralölen.

- 10 Bezüglich der beispielhaften Aufzählung der Reste Q¹ bis Q⁶ sei auf die voranstehend vorgenommenen Ausführungen, betreffend die Reste R¹ bis R⁶ hingewiesen.

- Bevorzugt verwendet man Naphthylamine der Formel Ia, in der Q¹ und
- 15 Q² unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C₁-C₁₅-Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 3 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, Cyclohexyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl und zwei der Reste Q³, Q⁴, Q⁵ und Q⁶ jeweils Wasserstoff und die anderen beiden unabhängig voneinander jeweils Was-
- 20 serstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Hydroxy, Nitro, Cyano oder Carboxy bedeuten, zum Markieren von Mineralölen.

- Besonders bevorzugt verwendet man Naphthylamine der Formel Ia, in der Q¹ Wasserstoff, Q² C₁-C₁₅-Alkyl, das durch 1 bis 3 Sauerstoff-
- 25 atome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, oder Cyclohexyl und einer der Reste Q³, Q⁴, Q⁵ und Q⁶ Hydroxy oder C₁-C₄-Alkoxy und die anderen Wasserstoff bedeuten, zum Markieren von Mineralölen.

- Unter Markierung im erfindungsgemäßen Sinn ist ein Zusatz der
- 30 Naphthylamine der Formel Ia in solcher Konzentration zu verstehen, daß die Mineralöle dadurch für das menschliche Auge überhaupt nicht verändert sind, wobei jedoch die Naphthylamine der Formel Ia durch die hier näher beschriebenen Nachweismethoden leicht und deutlich sichtbar detektierbar sind.

- 35 Die Naphthylamine der Formel Ia eignen sich insbesondere zum Markieren von Mineralölen, bei denen eine Kennzeichnung gefordert wird, z.B. aus steuerlichen Gründen. Um die Kosten der Kennzeichnung gering zu halten, strebt man dabei an, für die Markierung
- 40 möglichst geringe Mengen an Markierungsmittel anzuwenden.

- Die Markierung der Mineralöle mit den Naphthylaminen der Formel Ia kann z.B. nach der Methode erfolgen, wie sie oben für die Naphthylamine der Formel I bereits ausführlich beschrieben ist.

10

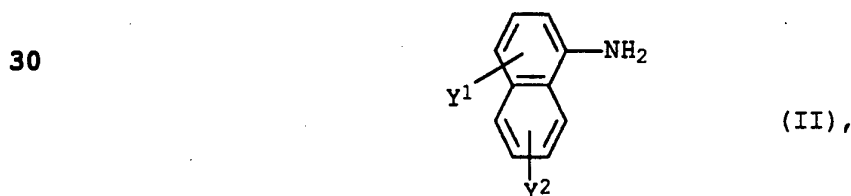
Der Nachweis der als Markierungsstoffe angewandten Naphthylamine der Formel Ia in Mineralölen gelingt vorteilhaft, wenn man das Naphthylamin der Formel Ia durch Behandeln des Mineralöls mit einem wäßrigen Medium extrahiert und in der wäßrigen Phase, gegebenenfalls in Gegenwart eines Puffers, mit einem Diazoniumsalz, das sich von einem Amin aus der Aminoanthrachinon-, Aminonaphthalin-, Anilin-, Aminothiophen-, Aminothiazol- oder Aminobenzisothiazolreihe ableitet, unter Bildung eines Azofarbstoffs koppelt.

- 10 Der Nachweis der als Markierungsstoffe angewandten Naphthylamine der Formel Ia in Mineralölen gelingt besonders vorteilhaft, wenn man das Naphthylamin der Formel Ia durch Behandeln des Mineralöls mit einer, vorzugsweise sauren, wäßrigen Lösung eines Diazoniumsalzes, das sich von einem Amin aus der Aminoanthrachinon-, Aminonaphthalin-, Anilin-, Aminothiophen-, Aminothiazol- oder Aminobenzisothiazolreihe ableitet, extrahiert und anschließend, gegebenenfalls in Gegenwart eines Puffers, mit dem Diazoniumsalz unter Bildung eines Azofarbstoffs koppelt.

- 20 Wie oben bereits näher ausgeführt, ist auch hier eine Verfahrensweise möglich, bei der man Diazoniumsalze, die sich in festem Aggregatzustand auf einem Träger befinden, anwendet.

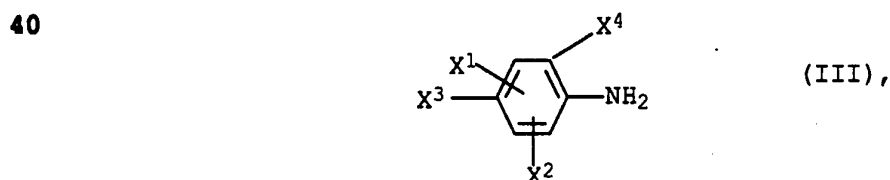
Als Amin aus der Anthrachinonreihe ist 1-Aminoanthrachinon besonders hervorzuheben.

Geeignete Aminonaphthaline gehorchen z.B. der Formel II



- 35 in der Y¹ und Y² unabhängig von einander jeweils Wasserstoff, Hydroxy oder Hydroxysulfonyl bedeuten.

Geeignete Aniline gehorchen z.B. der Formel III



- 45 in der

11

X¹ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, Nitro oder Hydroxysulfonyl,

5 X² Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, Cyano, Nitro, oder gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Phenylazo und

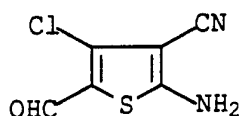
X³ Wasserstoff, C₁-C₄-Dialkylamino, Pyrrolidinyl, Piperidinyl, Morpholinyl, Nitro oder Hydroxysulfonyl und

10

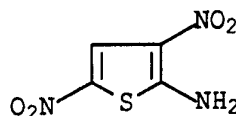
X⁴ Wasserstoff, Halogen, Cyano oder einen heterocyclischen Rest, z.B. 3-Phenyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl, bedeuten.

Geeignete Aminothiophene, Aminothiazole oder Aminobenzisothiazole

15 gehorchen z.B. der Formel

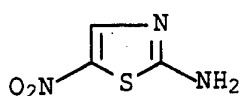


(IV)



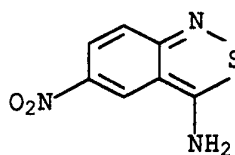
(V)

20



(VI)

oder



(VII)

25

30

Bezüglich der einzelnen Parameter für die Nachweisreaktionen sei auf die oben für die Naphthylamine der Formel I bereits dargelegten Ausführungen hingewiesen.

35 Die Naphthylamine der Formel Ia können in den Mineralölen natürlich auch noch mittels an sich bekannten physikalischen Analysemethoden nachgewiesen werden, beispielsweise mittels Gaschromatographie, Hochdruckflüssigkeitschromatographie, Dünnschichtchromatographie oder Säulenchromatographie.

40

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mineralöle, enthaltend eines oder mehrere Naphthylamine der Formel Ia.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

45

12

a) Herstellung der Reagenzlösungen

Reagenzlösung A

- 5 Der feuchte Preßkuchen des schwefelsauren Diazoniumsalzes von 1-Aminoanthrachinon (Feststoffgehalt: 73 Gew.-%) wurde 2,5 gew.-%ig in Wasser gelöst. Der pH-Wert der Lösung betrug 1,2.

Reagenzlösung B

- 10 Durch wäßrige Diazotierung von 2-(3-Phenyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl)anilin mit Natriumnitrit erhielt man eine 0,11-molare wäßrige Diazoniumchloridlösung. Der pH-Wert der Lösung betrug ca. 1,1.

15 b) Allgemeine Nachweisreaktion in saurer Lösung

- Das jeweilige Naphthylamin wurde in einer Konzentration von 50 ppm in Dieselkraftstoff gelöst und weiter mit Shellsol® AB (Fa. Shell) auf eine Konzentration von 5 ppm verdünnt.
- 20 0,9 Volumenteile dieser Lösung wurden mit 0,1 Volumenteilen Reagenzlösung 1 min intensiv geschüttelt. Dann wurde die untere wäßrige Phase visuell beurteilt. Alternativ kann die wäßrige Phase auch noch mit 0,1 bis 0,3 Volumenteilen 50 gew.-%iger Essigsäure versetzt werden. Diese Maßnahme
- 25 stellt sicher, daß der entstehende Farbstoff vollständig gelöst wird und seine volle Farbstärke zur Geltung kommt.

c) Allgemeine Nachweisreaktion in gepufferter wäßriger Lösung

- 30 Es werden 10 g des mit 10 ppm markierten Dieselkraftstoffs mit 1 g 9 gew.-%iger Salzsäure extrahiert, die wäßrige Phase mit Natronlauge neutralisiert und mit jeweils der vierfachen Menge einer der drei im folgenden genannten Pufferlösungen 1, 2 und 3 versetzt.

35

Pufferlösung 1: 5 gew.-%ige wäßrige Citronensäurelösung mit 10 Gew.-%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von pH 3,3 eingestellt.

40

Pufferlösung 2: 5 gew.-%ige wäßrige Kaliumdihydrogenphosphatlösung mit einem pH-Wert von 4,4.

Pufferlösung 3: 5 gew.-%ige wäßrige Natriumacetattri-hydratlösung mit einem pH-Wert von 8,2.

45

Anschließend gibt man 0,1 g der Reagenzlösung A zu.

13

Die Azokupplungen verlaufen meist recht schnell, jedoch können sie durch kurzzeitiges Erwärmen in den meisten Fällen weiter beschleunigt werden.

- 5 Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den folgenden Tabellen aufgeführt. Die Intensität der Färbung wird entweder durch Noten (von 1 bis 5) beurteilt (1: keine Färbung, 5: sehr intensive Färbung) oder es wird die Extinktion angegeben. Außerdem wird angegeben, ob die Farbreaktion sofort ein-
- 10 tritt. Schließlich ist auch der Farbton der resultierenden Azoverbindung oder in einigen Fällen ihr Absorptionsmaximum aufgeführt.

15

20

25

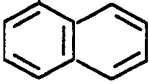
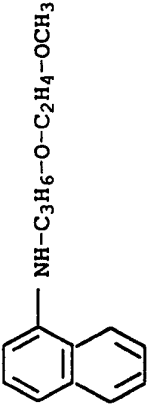
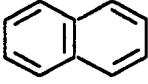
30

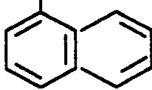
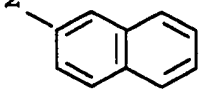
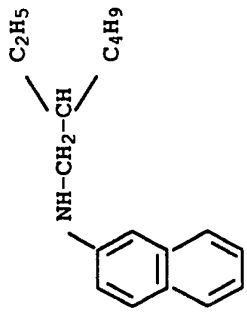
35

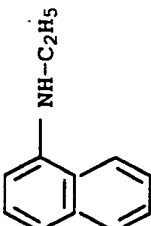
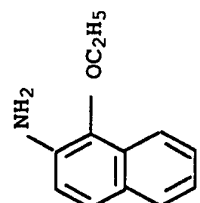
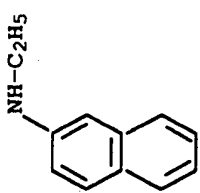
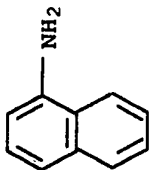
40

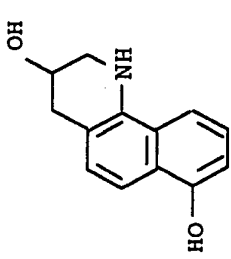
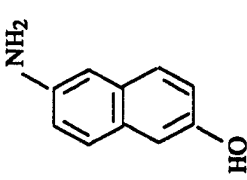
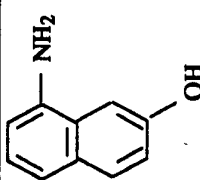
45

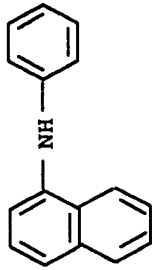
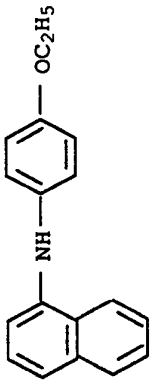
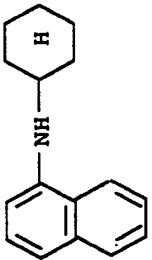
Tabelle 1
Nachweis in gepufferter Lösung

Beispiel Nr.	Naphthylamin	REAGENZLÖSUNG A		
		Puffer 1	Puffer 2	Puffer 3
1		5 violett sofort	5 violett sofort	2 orange sofort
2		5 violett sofort	5 violett sofort	2 orange sofort
3		5 violett sofort	4 blau- schig rot sofort	2 orange sofort

Beispiel Nr.	Naphthylamin	REAGENZLÖSUNG A		
		Puffer 1	Puffer 2	Puffer 3
4	$\text{NH}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{OC}_4\text{H}_9$ 	5 violett sofort	5 orange sofort	3 gelb sofort
5	$\text{NH}-i-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$ 	3 violett sofort	2 orange sofort	2 orange sofort
6	$\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{matrix}$ 	1	1	1

Beispiel Nr.	Naphthylamin	REAGENZLÖSUNG A		
		Puffer 1	Puffer 2	Puffer 3
7		520 nm 1,30 rot sofort	470 nm 0,77 orange sofort	437 nm 0,35 orange sofort
8		5 rot sofort	4 rot sofort	3 orange sofort
9		582 nm 0,43 violett sofort	580 nm 0,65 violett sofort	575 nm 0,59 violett sofort
10		473 nm 0,60	4 orange sofort	4 orange sofort

Beispiel Nr.	Naphthylamin	REAGENZLÖSUNG A		
		Puffer 1	Puffer 2	Puffer 3
11		1	1	1
12		493 nm 0,68 3 orange sofort	473 nm 0,699 3 orange sofort	469 nm 0,57 3 orange sofort
13		516 nm 0,41 4 rot sofort	525 nm 0,46 4 rot sofort	545 nm 0,47 3 orange sofort

Beispiel Nr.	Naphthylamin	REAGENZLÖSUNG A		
		Puffer 1	Puffer 2	Puffer 3
14		3 orange sofort	3 orange sofort	3 orange sofort
15		1	1	1
16		4 lila sofort	4 lila sofort	1

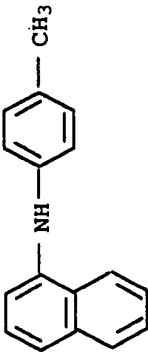
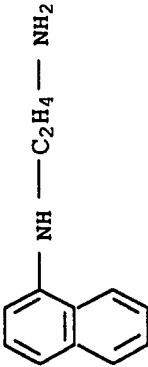
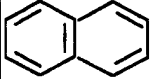
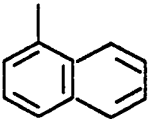
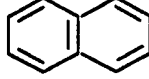
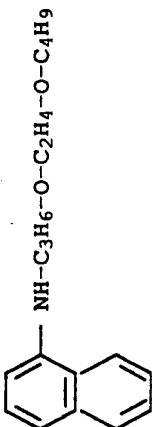
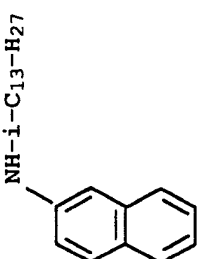
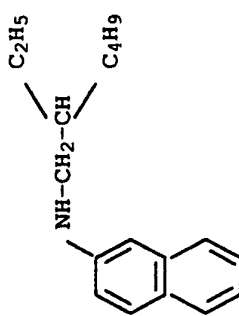
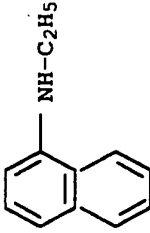
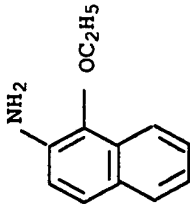
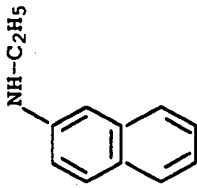
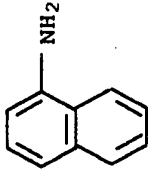
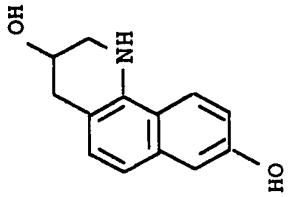
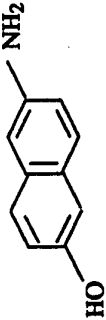
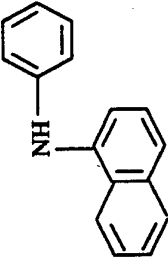
Beispiel Nr.	Naphthylamin	REAGENZLÖSUNG A		
		Puffer 1	Puffer 2	Puffer 3
17		3 orange sofort	3 orange sofort	3 orange sofort
18		5 violett sofort	4 rosa sofort	3 gelb sofort

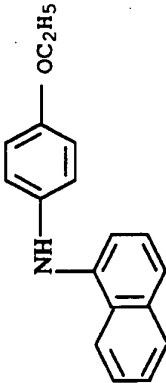
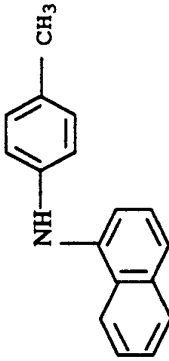
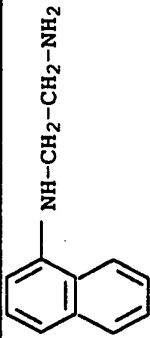
Tabelle 2
Nachweisreaktion in saurer Lösung

Beispiel Nr.	Naphthylamin	REAGENZLÖSUNG A	REAGENZLÖSUNG B
19	 <chem>COCCNc1cccc2ccccc12</chem>	4 violett sofort	keine Reaktion
20	 <chem>COCCNc1cccc2ccccc12</chem>	5 violett sofort	keine Reaktion
21	 <chem>COCCNc1cccc2ccccc12</chem>	5 violett sofort	keine Reaktion

Beispiel Nr.	Naphthylamin	REAGENZLÖSUNG A	REAGENZLÖSUNG B
22	 <chem>Nc1ccc(Oc2ccc(cc2)-c3cc4ccccc4cc3)cc1</chem>	4 violett sofort	keine Reaktion
23	 <chem>Nc1ccc(cc1)-c2cc3ccccc3cc2-c4cc5ccccc5cc4</chem>	2 rosa sofort	keine Reaktion
24	 <chem>CCCCC[C@H](Cc1ccc(N)cc1)-c2cc3ccccc3cc2-c4cc5ccccc5cc4</chem>	2 rosa sofort	keine Reaktion

Beispiel Nr.	Naphthylamin	REAGENZLÖSUNG A	REAGENZLÖSUNG B
25		4 rot sofort	2 orange langsam
26		5 violett sofort	keine Reaktion
27		5 violett sofort	5 violett schnell
28		5 rot-violett sofort	5 violett schnell

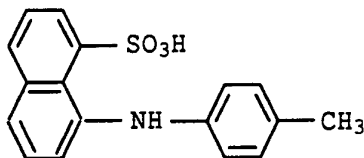
Beispiel Nr.	Naphthylamin	REAGENZLÖSUNG A	REAGENZLÖSUNG B
29	 <chem>OCCNc1ccc2cc(O)ccc2c1</chem>	5 violett sofort	keine Reaktion
30	 <chem>Nc1ccc(cc1)-c2ccc(N)cc2</chem>	5 rot sofort	keine Reaktion
31	 <chem>Nc1ccc(cc1)-c2ccccc2</chem>	2 rosa sofort	keine Reaktion

Beispiel Nr.	Naphthylamin	REAGENZLÖSUNG A	REAGENZLÖSUNG B
32		2 rosa sofort	keine Reaktion
33		2 rosa sofort	keine Reaktion
34		5 violett sofort	5 violett schnell

Beispiel 35

1,5 ml eines mit 10 ppm Tolylderisäure der Formel

5



10

markierten Dieselöls wurden in einem Reaktionsgefäß mit 3 Tropfen einer Lösung von 100 ppm Dinatriumhydrogenphosphat in vollentsalztem Wasser vermischt. Diese Mischung wurde 20 sec intensiv

15 geschüttelt. Anschließend ließ man die Phasen trennen. Die obere ölige Phase war gelb und trüb, die untere eine Spur gelb. Zu diesem zweiphasigen Gemisch gab man nun 2 Tropfen einer 1 gew.-%igen wäßrigen Lösung des schwefelsauren Diazoniumsalzes von 1-Aminoanthrachinon vorsichtig zu.

20

Wichtig ist, daß die Diazoniumsalzlösung so zugegeben wird, daß sich insgesamt drei Phasen ausbilden. Das Reaktionsgefäß sollte nach der Zugabe der Diazoniumsalzlösung auch nicht mehr geschüttelt werden. An der Phasengrenzfläche zwischen Diazoniumsalz- und

25 Phosphatpufferlösung bildet sich dann ein deutlich sichtbarer, schwarzer Ring. Wird der gleiche Versuch mit einem nicht markierten Heizöl durchgeführt, bleibt die wäßrige Phase ungefärbt und ein schwarzer Ring ist nicht zu sehen.

30

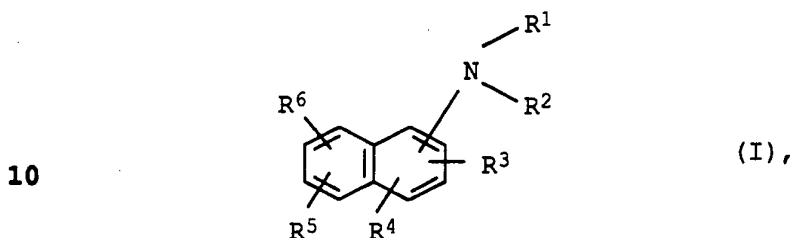
35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zum Nachweis der Anwesenheit von Naphthylaminen der
 5 Formel I



in der

- 15 R^1 und R^2 unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, das gegebenenfalls substituiert ist und durch 1 bis 3 Sauerstoffatome in Etherfunktion oder 1 bis 3 C_1 - C_4 -Alkyliminogruppen unterbrochen
 20 sein kann, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, C_3 - C_{18} -Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder R^1 und R^2 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der ein weiteres Heteroatom aufweisen kann, und
- 25 R^3, R^4, R^5 und R^6 unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, Benzyl, Cyano, Nitro, C_1 - C_4 -Alkanoyl, C_1 - C_4 -Alkanoylamino, Benzoylamino, Hydroxysulfonyl oder einen Rest der Formel OL^1 , $COOL^1$, NL^1L^2 oder $CONL^1L^2$, worin L^1 und L^2 jeweils für Wasserstoff,
 30 gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl, C_5 - C_7 -Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl stehen, oder R^3 zusammen mit R^2 C_3 -Alkylen, das gegebenenfalls durch Hydroxy substituiert ist, bedeuten, wobei, wenn die Reste NR^1R^2 und NL^1L^2
 35 peri-ständig sind, R^1 und L^1 zusammen auch Isopropyliden bedeuten können,

- 40 in Mineralölen, dadurch gekennzeichnet, daß man das Naphthylamin der Formel I durch Behandeln des Mineralöls mit einem wäßrigen Medium extrahiert und in der wäßrigen Phase, gegebenenfalls in Gegenwart eines Puffers, mit einem Diazoniumsalz, das sich von einem Amin aus der Aminoanthrachinonreihe ableitet, unter Bildung eines Azofarbstoffs koppelt.

45

27

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

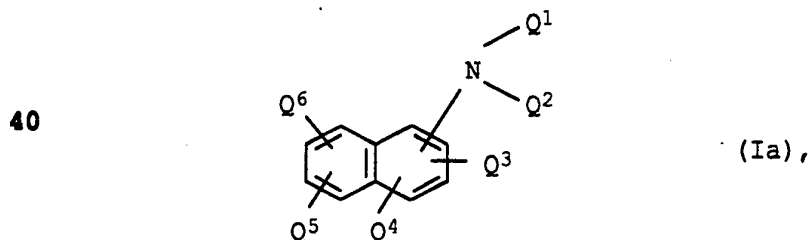
5 R^1 und R^2 unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C_1 - C_{15} -Alkyl, das gegebenenfalls substituiert ist und durch 1 bis 3 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, Cyclohexyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder R^1 und R^2 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, 10 der ein weiteres Heteroatom aufweisen kann, und

zwei der Reste R^3 , R^4 , R^5 und R^6 jeweils Wasserstoff und die anderen beiden unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Hydroxy, 15 Nitro, C_1 - C_4 -Alkanoylamino, Benzoylamino, einen Rest der Formel NL^1L^2 , worin L^1 und L^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl stehen, Cyano oder Carboxyl bedeuten, wobei, wenn die Reste NR^1R^2 und NL^1L^2 peri-ständig sind, R^1 und L^1 20 zusammen auch Isopropyliden bedeuten können.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 Wasserstoff, R^2 C_1 - C_{15} -Alkyl, das durch 1 bis 3 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, oder Cyclohexyl 25 und einer der Reste R^3 , R^4 , R^5 und R^6 Hydroxy oder C_1 - C_4 -Alkoxy und die anderen Wasserstoff bedeuten.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Naphthylamin der Formel I durch Behandeln des Mineralöls mit einer wäßrigen Lösung eines Diazoniumsalzes, das sich von einem Amin aus der Aminoanthrachinonreihe ableitet, extrahiert und anschließend, gegebenenfalls in Gegenwart eines Puffers, mit dem Diazoniumsalz unter Bildung eines Azofarbstoffs kuppelt. 35

5. Verwendung von Naphthylaminen der Formel Ia



45 in der

28

- Q¹ und Q² unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff,
C₁-C₁₈-Alkyl, das durch 1 bis 3 Sauerstoffatome in
Etherfunktion unterbrochen sein kann, C₅-C₇-Cyclo-
alkyl, C₃-C₁₈-Alkenyl, gegebenenfalls substituier-
tes Phenyl oder Q¹ und Q² zusammen mit dem sie ver-
bindenden Stickstoffatom einen 5- oder
6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest,
der als weiteres Heteroatom Sauerstoff aufweisen
kann, und
- Q³, Q⁴, Q⁵ und Q⁶ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff,
C₁-C₈-Alkyl, Benzyl, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkanoyl,
C₁-C₄-Alkanoylamino, Benzoylamino, Hydroxysulfonyl
oder einen Rest der Formel OZ¹, COOZ¹, NZ¹Z² oder
CONZ¹Z², worin Z¹ und Z² jeweils für Wasserstoff,
C₁-C₈-Alkyl, das durch Hydroxy oder Phenyl substi-
tuiert sein kann, C₅-C₇-Cycloalkyl oder gegebenen-
falls substituiertes Phenyl stehen, oder Q³ zusam-
men mit Q² C₃-Alkylen, das gegebenenfalls durch
Hydroxy substituiert ist, bedeuten, wobei, wenn
die Reste NR¹R² und NZ¹Z² peri-ständig sind, R¹ und
Z¹ zusammen auch Isopropyliden bedeuten können,

zum Markieren von Mineralölen.

6. Verwendung von Naphthylaminen nach Anspruch 5, dadurch ge-
kennzeichnet, daß

- Q¹ und Q² unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff,
C₁-C₁₅-Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 3 Sau-
erstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein
kann, Cyclohexyl oder gegebenenfalls substituier-
tes Phenyl und

- zwei der Reste Q³, Q⁴, Q⁵ und Q⁶ jeweils Wasserstoff und die
anderen beiden unabhängig voneinander jeweils Was-
serstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Hydroxy,
Nitro, Cyano oder Carboxyl bedeuten,

zum Markieren von Mineralölen.

29

7. Verwendung von Naphthylaminen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß Q¹ Wasserstoff, Q² C₁-C₁₅-Alkyl, das durch 1 bis 3 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, oder Cyclohexyl, und einer der Reste Q³, Q⁴, Q⁵ und Q⁶ Hydroxy oder C₁-C₄-Alkoxy und die anderen Wasserstoff bedeuten.
8. Mineralöl, enthaltend eines oder mehrere der Naphthylamine der Formel Ia gemäß Anspruch 5.

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 94/02824

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 G01N33/28 G01N31/22 C10L1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 G01N C10L C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,4 209 302 (RICHARD B. ORELUP) 24 June 1980 cited in the application see the whole document	1-4, 6-8
Y	see the whole document ---	5
A	US,A,5 229 298 (SARKISS ZOUMALAN) 20 July 1993 see the whole document ---	1-4
A	ANAL. CHEM. (1982), 54(1), 91-6 CODEN: ANCHAM; ISSN: 0003-2700, 1982 Tomkins, B. A. et al 'Determination of polycyclic aromatic amines in natural and synthetic crudes' see the whole document	1-4
Y	see the whole document	5
X	see the whole document ---	8
-/--		



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 January 1995

Date of mailing of the international search report

03 02 95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Döpfer, K-P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 94/02824

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 149 125 (MORTON THIOKOL, INC.) 24 July 1985 see the whole document ----	1-7
A	EP,A,0 147 704 (MORTON THIOKOL, INC.) 10 July 1985 see the whole document -----	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 94/02824

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4209302	24-06-80	BE-A- 883157 CA-A- 1128513 CH-A- 648587 DE-A, C 3017653 FR-A, B 2456322 GB-A, B 2050370 NL-A- 8002708	01-09-80 27-07-82 29-03-85 29-01-81 05-12-80 07-01-81 12-11-80
US-A-5229298	20-07-93	CA-A- 2087579	25-07-93
EP-A-0149125	24-07-85	CA-A- 1229595 EP-A, B 0147704 US-A- 4764474 US-A- 4735631	24-11-87 10-07-85 16-08-88 05-04-88
EP-A-0147704	10-07-85	CA-A- 1229595 EP-A, B 0149125 US-A- 4764474 US-A- 4735631	24-11-87 24-07-85 16-08-88 05-04-88

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. des Aktenzeichen

PCT/EP 94/02824

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 G01N33/28 G01N31/22 C10L1/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 G01N C10L C09B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,4 209 302 (RICHARD B. ORELUP) 24. Juni 1980 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	1-4,6-8
Y	siehe das ganze Dokument ----	5
A	US,A,5 229 298 (SARKISS ZOUMALAN) 20. Juli 1993 siehe das ganze Dokument ----	1-4
A	ANAL. CHEM. (1982), 54(1), 91-6 CODEN: ANCHAM; ISSN: 0003-2700, 1982 Tomkins, B. A. et al 'Determination of polycyclic aromatic amines in natural and synthetic crudes' siehe das ganze Dokument	1-4
Y	siehe das ganze Dokument	5
X	siehe das ganze Dokument ----	8
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Januar 1995

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03.02.95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Döpfer, K-P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. les Aktenzeichen

PCT/EP 94/02824

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 149 125 (MORTON THIOKOL, INC.) 24. Juli 1985 siehe das ganze Dokument ---	1-7
A	EP,A,0 147 704 (MORTON THIOKOL, INC.) 10. Juli 1985 siehe das ganze Dokument -----	1-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung..., die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. des Aktenzeichen

PCT/EP 94/02824

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-4209302	24-06-80	BE-A- 883157	01-09-80
		CA-A- 1128513	27-07-82
		CH-A- 648587	29-03-85
		DE-A, C 3017653	29-01-81
		FR-A, B 2456322	05-12-80
		GB-A, B 2050370	07-01-81
		NL-A- 8002708	12-11-80
US-A-5229298	20-07-93	CA-A- 2087579	25-07-93
EP-A-0149125	24-07-85	CA-A- 1229595	24-11-87
		EP-A, B 0147704	10-07-85
		US-A- 4764474	16-08-88
		US-A- 4735631	05-04-88
EP-A-0147704	10-07-85	CA-A- 1229595	24-11-87
		EP-A, B 0149125	24-07-85
		US-A- 4764474	16-08-88
		US-A- 4735631	05-04-88