



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑪ CH 648 587 A5

⑤① Int. Cl. 4: C 10 L 1/22
G 01 N 31/22
G 01 N 33/22

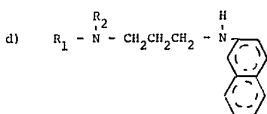
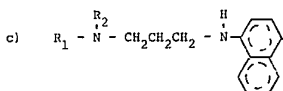
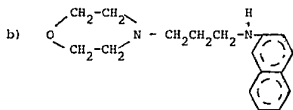
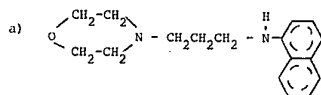
⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳ Gesuchsnummer:	3560/80	㉗ Inhaber:	Morton-Norwich Products, Inc., Chicago/IL (US)
㉑ Anmeldungsdatum:	06.05.1980		
㉓ Priorität(en):	10.05.1979 US 037875	㉘ Erfinder:	Orelup, Richard B., Upper Saddle River/NJ (US)
㉔ Patent erteilt:	29.03.1985		
㉕ Patentschrift veröffentlicht:	29.03.1985	㉙ Vertreter:	Dr. A. R. Egli & Co., Patentanwälte, Zürich

⑤④ Verfahren zur qualitativ kontrollierbaren Markierung von auf Erdöl basierenden Brenn- und/oder Treibstoffen und Mittel zu dessen Ausführung und Anwendung des Verfahrens.

⑤⑦ Zur Markierung von auf Erdöl basierenden Brenn- und Treibstoffen werden denselben mindestens eine der folgenden Verbindungen zugesetzt:

Die Markierungsverbindungen werden mittels saurer Extraktion aus dem Brennstoff gewonnen und durch Ver-
setzung mit diazotiertem 2-Chlor-4-nitroanilin charakteristisch verfärbt.



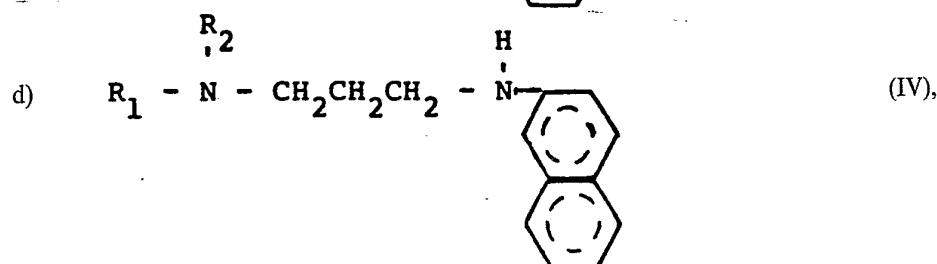
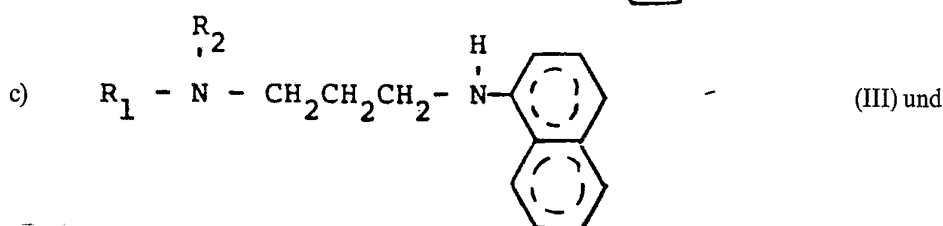
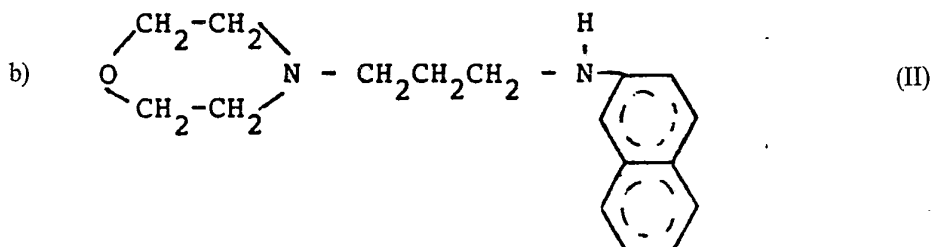
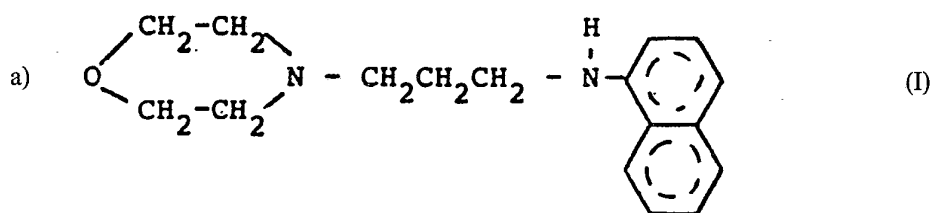
und

In den letzten beiden Verbindungsformeln stehen R₁ und R₂ je für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur qualitativ kontrollierbaren Markierung von auf Erdöl basierenden Brenn- und/oder Treibstoffen, da-

durch gekennzeichnet, dass man den Brenn- bzw. Treibstoff mit mindestens einer der Verbindungen der Formel I, II, III und IV



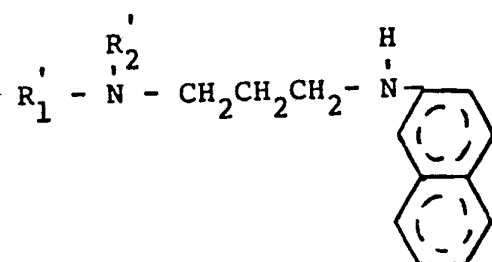
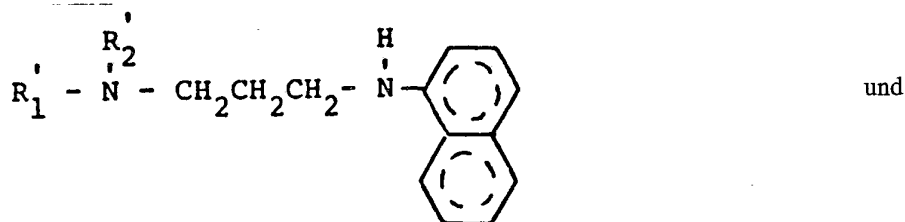
wobei in den Verbindungen der Formeln (III) und (IV) R₁ und R₂ je für H oder Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen stehen, versetzt.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den Brenn- und/oder Treibstoff mit mindestens 0,5 ppm bezogen auf das Gewicht des Brenn- bzw. Treibstoffes, mindestens einer der Verbindungen der Formeln I, II, III und IV versetzt.

3. Mittel zur Ausführung des Verfahrens nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine der Verbindungen der Formeln I, II, III und IV umfasst.

40 4. Mittel nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine der Verbindungen
1- (4-Morpholino) -3- (alpha naphthylamino) -propan,
1- (4-Morpholino) -3- (beta naphthylamino) -propan,
1- Dimethylamino -3- (alpha naphthylamino) -propan,
45 1- Dimethylamino -3- (beta naphthylamino) -propan,
1- Diäthylamino -3- (alpha naphthylamino) -propan und
1- Diäthylamino -3- (beta naphthylamino) -propan
enthält.

5. Mittel nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet,
50 dass es mindestens eine der Verbindungen



wobei in den Formeln R_1' und R_2' je für Wasserstoff oder Alkyl mit 8 bis 18 C-Atomen stehen, enthält.

6. Nach dem Verfahren nach Patentanspruch 1 qualitativ kontrollierbar markierter, auf Erdöl basierender, Brenn- und/oder Treibstoff.

7. Markierter Brenn- und/oder Treibstoff nach Patentanspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass er mindestens 0,5 ppm, bezogen auf das Gewicht des Brenn- bzw. Treibstoffes, mindestens einer der Verbindungen der Formel I, II, III und IV enthält.

8. Anwendung des Verfahrens nach Patentanspruch 1 für die qualitative Kontrolle von auf Erdöl basierenden Brenn- und/oder Treibstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man

- den Brenn- und/oder Treibstoff mit mindestens 0,5 ppm, bezogen auf das Gewicht des Brenn- bzw. Treibstoffes, mindestens einer der Verbindungen der Formeln I, II, III und IV markiert;

- den markierten Brenn- bzw. Treibstoff mit einem angesäuerten wässrigen Extraktionsmittel extrahiert; und
- den Extrakt mit einer Lösung von diazotiertem 2-Chlor-4-nitroanilin versetzt, wobei eine charakteristische Färbung erhalten wird.

Die hier beschriebene Erfindung betrifft ein Verfahren zur qualitativ kontrollierbaren Markierung von auf Erdöl basierenden Brenn- und/oder Treibstoffen, Mittel zur Ausführung des genannten Verfahrens und nach dem Verfahren markierte Brenn- bzw. Treibstoffe.

Es besteht ein Bedürfnis nach neuen Markierverbindungen für mit Wasser nicht mischbaren, organischen Flüssigkeiten wie auf Erdöl basierende Brenn- oder Treibstoffe. Die Markierungsverbindungen müssen dabei leicht aus den genannten Brenn- oder Treibstoffen extrahiert werden können. Dadurch wird die Identifizierung von derart markierten Brenn- und Treibstoffen erleichtert. Diese Markierung – speziell von Brenn- und Treibstoffen – ist von grosser Wichtigkeit, vor allem zur Abgrenzung von markierten Brenn- und Treibstoffen von nicht markierten sowie für andere Zwecke.

Das Bedürfnis zur Brennstoffmarkierung ergibt sich vor allem aus Preis- und/oder Steuerunterschiede für verschiedene solche Stoffe oder für verschiedene Verwendungen der gleichen Brenn- und Treibstoffe. Beispielsweise wird in den USA das Benzin, das nicht für den Strassenverkehr verwendet wird, sondern unter anderem für Bergwerksarbeiten, Waldarbeiten oder zu Fischereizwecken, tiefer besteuert als dasjenige für den Strassenverkehr. Weiter sind verschiedene Diesellole sowohl für Heizzwecke wie auch in Dieselmotoren einsetzbar. Auch diese Situation kann zu Steuerumgehungen führen.

Es ist natürlich wichtig, dass die zugegebene chemische Verbindung eine rasche und relativ einfache Identifizierung durch nicht wissenschaftlich ausgebildetes Personal erlauben muss. In anderen Gegebenheiten und unabhängig von den steuerlichen Unterscheidungen kann übrigens die Markierung eines Brennstoffes auch dazu dienen, seine Herkunft oder seine Produktionskennzahl zu charakterisieren. Selbstverständlich muss die Menge der zugegebenen Markierungsverbindung sehr klein sein. Die Zugabe der chemischen Verbindung darf zudem die physikalischen oder chemischen Eigenschaften des Brenn- bzw. Treibstoffes in keiner Weise beeinträchtigen.

Es kommt auch vor, dass verschiedene Brenn- und Treibstoffe miteinander gemischt werden, um so Steuern oder höhere Preise zu umgehen. Die Markierung sollte auch nach der Vermischung eines markierten Brenn- oder Treibstoffes mit einem anderen, entsprechenden Stoff ohne weiteres feststellbar sein. Dass derart markierte Brenn- oder Treibstoffe auch

zur Abklärung von Raub oder Undichtheiten in System dienen kann, ist klar.

Es folgt nun eine Beschreibung des Standes der Technik: Unter den heute verwendeten Zusätzen zur Markierung von Brenn- und Treibstoffen sowie von anderen Petroleumdestillationsprodukten sind vor allem metallorganische Verbindungen, radioaktive Substanzen und eine Anzahl von spezifischen Verbindungen zu nennen, welche mit damit reagierenden Verbindungen eine intensive Färbung hervorrufen. Viele dieser genannten Zusätze zeigen jedoch verschiedene Nachteile, die ihren Einsatz praktisch unmöglich machen. Beispielsweise zeigen metallorganische Verbindungen meistens eine ungenügende Lagerbeständigkeit. Der Einsatz von radioaktiven Substanzen andererseits erfordert spezielle Ausrüstungen und Vorsichtsmassnahmen. Die spezifischen Verbindungen zum Erhalt von Verfärbungen umfassen vor allem Quinizarin, Furfural, Diphenylamin und verschiedene Naphtholderivate.

Quinizarin ist zwar ein ausgezeichnete Markierungsstoff für auf Erdöl basierende Treib- und Brennstoffe, zeigt aber eine sehr tiefe Löslichkeit in den genannten Stoffen. Es wird überrigens durch kaustische, wässrige Lösungen extrahiert. Seine Löslichkeit beträgt im allgemeinen ungefähr 1% oder weniger in den normalerweise eingesetzten Lösungsmitteln. Die relativ kleine Löslichkeit von Quinizarin in den Lösungsmitteln, die bekanntlich brennstoffkompatibel sein müssen, heisst, dass der Markierungsstoff hundertprozentig, d.h. in trockenem Zustand, transportiert und eingesetzt werden muss. Dadurch ergeben sich Staubprobleme und grosse Volumina der Markierungsflüssigkeiten. Die Herstellung von 20 oder 40%igen Konzentraten des Markierungsmittels sind ausgeschlossen.

Furfural entwickelt mit Anilinetacetat einen intensiven, rot gefärbten Komplex. Dieser Furfuraltest wird jedoch bei derart geringen Konzentrationen des Furfurals beobachtet, dass hin und wieder schon natürlich vorliegende Furfuralmengen in den Brenn- und Treibstoffen genügen, um die genannte Verfärbung herbeizuführen. Bei der Herstellung der sogenannten «middle petroleum distillates» kann es vorkommen, dass geringste Mengen Furfural erhalten werden. Daher lässt ein positiver Furfuraltest nicht unbedingt auf die tatsächliche Markierung schliessen. Das gleiche gilt übrigens auch für Diphenylamin und verschiedene andere Naphtholderivate, die alle bei der Verarbeitung von Rohöl in den verschiedenen «Cracking- und Raffinierungs-Prozessen» entstehen können. Ebenso hat es sich bezüglich Furfural gezeigt, dass seine Beständigkeit in den verschiedenen Brenn- und Treibstoffen nicht die notwendige zeitliche Länge erreicht. Nach einer Lagerzeit von etwa 6 Monaten ist Furfural kaum mehr nachzuweisen.

Andere, spezifische Markiersubstanzen, beispielsweise Anilinazo-beta-naphthol werden zuerst aus dem Brenn- und Treibstoff extrahiert und dann mit Dimethylformamid oder Benzylalkohol versetzt, um eine Gelbfärbung zu erhalten. Hin und wieder wird aber die Gelbfärbung auch mit Extrakten erhalten, die aus nicht markierten Brennstoffen stammen. Dadurch wird natürlich die Zuverlässigkeit der Markierungsmethode in Frage gestellt. Öllösliche Farbstoffe wie Solvent Red $\neq$ 24 oder Solvent Red $\neq$ 19 sind auch schon vorgeschlagen worden, wobei die Identifizierung auf der Analyse des Farbstoffes beruht.

Es wäre daher wünschenswert, neue Markierungsverbindungen bereitzustellen, die für die Kennzeichnung von Brenn- und Treibstoffen geeignet sind. Diese Markierungsverbindungen sollten die folgenden Charakteristiken aufweisen:

1. Sie sollten chemisch total verschieden sein vom zu markierenden Brenn- oder Treibstoff.
2. Sie sollten als Flüssigkeiten vorliegen, welche hohe Lös-

lichkeiten in auf Erdöl basierenden Brenn- oder Treibstoffen aufweisen.

3. Sie sollten farblos sein.

4. Sie sollten die Farbe oder die anderen äusseren Erscheinungsformen des Brenn- oder Treibstoffes nicht verändern.

5. Sie sollten leicht aus dem Brenn- oder Treibstoff extrahierbar sein.

6. Im Extrakt sollten sie dann leicht und am Ort identifizierbar sein.

7. Die An-Ort Untersuchung sollte leicht im Labor bestätigt werden können.

Durch das erfindungsgemässe Verfahren werden nun die obigen Vorstellungen alle erfüllt.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur qualitativ kontrollierbaren Markierung von auf Erdöl basierenden Brenn- und Treibstoffen ist im Patentanspruch 1 definiert. Eine Weiterbildung des Verfahrens ergibt sich aus dem Anspruch 2.

Das Mittel zur Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens ist im Patentanspruch 3 definiert, und die Anwendung des Verfahrens ist im Patentanspruch 8 definiert. Vorteilhaftige Weiterbildungen ergeben sich aus den Ansprüchen 4, 5 und 7.

Die Zugabe der Markierungsverbindungen geschieht also bevorzugterweise in einer Konzentration von $1/2$ bis einem Teil auf eine Million Teile (gewichtsbezogen) Brenn- oder Treibstoff. Die Markierungsverbindung löst sich also im zu markierenden Stoff auf, ohne irgendwelche Verfärbung oder andere Veränderungen des Brenn- und Treibstoffes. Seine Anwesenheit ist also ohne spezielle Untersuchungsmethoden nicht festzustellen. Zur Kontrolle wird eine relativ kleine Probe des Brenn- oder Treibstoffes mit einer wässrigen, angesäuerten Lösung extrahiert. Dadurch wird einmal der Markierungsstoff aus dem Brennstoff entfernt und die Verbindung in der wässrigen Phase angereichert. Die wässrige Phase, welche die Markierungsverbindung nun enthält, wird vom Brennstoff abgetrennt und mit einer kleinen Menge einer stabilisierten Lösung von diazotiertem 2-Chlor-4-nitroanilin versetzt. Darauf entwickelt sich in der Lösung sofort die charakteristische rosarote Färbung. Diese Nachweismethode, d.h. die Extraktion und die Versetzung des Extraktes mit stabilisiertem, diazotiertem 2-Chlor-4-nitroanilin wird im folgenden als Nachweisverfahren bezeichnet. Eine Kontrolluntersuchung mit nicht markiertem Brenn- oder Treibstoff führt zu entweder farblosen oder leicht gelblich bis bräunlich angehauchten Lösungen. Diese verschiedenen Tönungen scheinen von der Art und den Komponenten des ursprünglichen Brennstoffes abzuhängen.

Wenn die Markierungsverbindung zu einer Konzentration von ungefähr 12 ppm zugegeben wird, liegt der Brennstoff nach der Markierung immer noch völlig unverändert vor; auch bei dieser relativ hohen Konzentration kann die Anwesenheit des Markierungsmittels nicht von Auge festgestellt werden. Das Nachweisverfahren führt hier zu einer intensiven, bläulich rosaroten Färbung. Bei dieser Konzentration kann der markierte Brennstoff im Verhältnis von 4 Teilen markiertem und 96 Teilen nicht markiertem Brennstoff vermischt werden und die resultierende Konzentration an Markierungsverbindung ist immer noch 0,5 ppm. Auch bei dieser Konzentration der Markierungsverbindung verläuft jedoch das Nachweisverfahren eindeutig positiv.

Die Anwesenheit der Markierungsverbindung im oben erhaltenen Extrakt kann auch durch eine nochmalige Extraktion der wässrigen, angesäuerten Flüssigkeit mit einem in Wasser nicht mischbaren polaren Lösungsmittel geschehen. Beispiele solcher Lösungsmittel sind der Amylalkohol oder das Hexylcellosolv. Der Markierungsstoff wird extrahiert und dadurch wird die Färbung des polaren Lösungsmittels zu tiefrot geändert. Das polare Lösungsmittel kann dann nochmals

über Silikagel dünnenschichtchromatographiert werden. Diese weiteren Methoden dienen dazu, um den Markierungsstoff von eventuell anderen Zusätzen im Brenn- oder Treibstoff zu unterscheiden. Solche Untersuchungen werden normalerweise dann im Labor ausgeführt.

Auf Erdöl basierende Brenn- und Treibstoffe umfassen Benzin, Dieselöl, Heiz- oder Brennöl, Leichtbenzine (Kerosen), Düsenbrennstoffe, schwere Brennöl (Naphthas) und ähnliche.

Die wässrige, saure Extraktionslösung kann eine Lösung von Methansulfonsäure oder Salzsäure sein. Eine geeignete Methansulfonsäurelösung enthält beispielsweise 2 Gew.-% Methansulfonsäure. Eine 2- oder 3%ige Salzsäurelösung ist jedoch ebenfalls verwendbar. Die spezielle Säure im Extraktionsmittel kann den Komponenten und Gegebenheiten des zu extrahierenden Brenn- oder Treibstoffes angepasst sein.

Ein wichtiges Element beim Nachweis der erfindungsgemäss verwendeten Markierungsverbindungen ist die diazotierte 2-Chlor-4-nitroanilinlösung. Normalerweise sind diazotierte, aromatische Amine instabil. Wenn sie für die Herstellung von Azofarbstoffen verwendet werden, geschieht die Verkopplung gleich nach der Diazotierung. Die Verkopplung muss innerhalb weniger Stunden geschehen, um so die Zersetzung der Diazoverbindung zu vermeiden. Diese Zersetzung ist oft begleitet von einer Stickstoffentwicklung und von der Verharzung der Lösung. Bei der Diazotierung und beim anschliessenden Verkoppeln ist es üblich, die Diazoverbindungen bei tiefen Temperaturen, normalerweise bei 0 °C zu halten, um den Lichteinfall so gering wie möglich zu halten.

Es ist nun gefunden worden, dass wenn 2-Chlor-4-nitroanilin in einem nicht wässrigen Medium diazotiert wird, die resultierende, leicht gelbliche Diazolösung sehr stabil ist. Das nicht wässrige Medium ist beispielsweise wasserfreie Essigsäure. Eine standardisierte Lösung zeigte beispielsweise noch nach 6 Monaten bei Temperaturen zwischen 18 und 35 °C in einer braunen Glasflasche mehr als 75% der Anfangsaktivität. Auch nach einem Jahr war die Lösung noch sehr aktiv.

Da das Nachweisverfahren möglicherweise auf dem Feld durch Untersuchungspersonal ausgeführt werden muss, ist es sehr wichtig, dass ein einsatzbereites Diazopräparat vorliegt, das stabil und unter den gegebenen Temperaturbedingungen unveränderlich ist.

Die oben beschriebenen Markierungsverbindungen der Formeln (I) bis (IV) zeigen geringe Löslichkeiten in den Brenn- und Treibstoffen selber. Zur besseren Handhabung, Lagerung und Kontrolle der Zugabe werden diese Markierungsverbindungen jedoch zu flüssigen Konzentraten aufgearbeitet. Das dazu benötigte Lösungsmittel sollte in hohem Umfang in den zu markierenden Brenn- und Treibstoffen löslich sein. Dazu werden die Markierungsverbindungen am besten mit Fettsäuren und anderen Lösungsmitteln versetzt. Beispielsweise stellt die folgende Formulierung ein typisches Konzentrat mit der Markierungsverbindung der Formel (I) dar:

Verbindung Formel (I)	34%
Oleinsäure	39%
Xylol	27%.

Die angegebenen Fettsäuren und Lösungsmittel sowie ihre Anteile können variiert werden, um so je nach Bedarf ein flüssiges, gut lösliches Markierungsmittelkonzentrat für kommerzielle Zwecke zu erhalten.

Die eigentliche Markierung des Brenn- und Treibstoffes mit den Markierungsverbindungen der Formeln (I) bis (IV) kann dadurch geschehen, dass ungefähr 35 ppm Markierungsverbindung zum Brenn- und Treibstoff zugemischt

wird. Dadurch wird auch bei einer Verdünnung von 20 bis 25mal (nicht markiertem Brennstoff) ein positives Resultat des Nachweisverfahrens garantiert.

Die Erfindung wird nun anhand der folgenden Beispiele weiter erläutert.

Beispiel 1

Herstellung von 1-(4-Morpholino)-3-(alpha naphthylamino)-propan

In einem Kolben mit Rührwerk, Thermometer, Rückflusskondensator und Wasserfalle wurden 144 g alpha-Naphthol und 172,8 g 4-(3-Aminopropyl)-morpholin in 20 ml Xylol erwärmt. Nach Zugabe von 4 g Jod als Katalysator wurde das Gemisch mehrere Stunden lang auf Rückflusstemperatur gehalten.

Nach einigen Stunden bei 210 bis 225 °C lag in der Wasserfalle eine Mischung von ca. 30 bis 35 ml Wasser und 4-(3-Aminopropyl)-morpholin vor. Nachdem die Abgabe von Wasser stark abgenommen hatte, wurde die Reaktionslösung unter 100 °C abgekühlt. Das ölige Produkt wurde anschließend mit 400 ml-Portionen von 10%iger Natriumhydroxidlösung ausgewaschen, bis neutralisierte Proben der Waschlösung keine weiteren Ausfällungen mehr ergaben. Das Auswaschen mit der Natriumhydroxidlösung geschah bei 90 °C. Die ölige Phase wurde dann nochmals mit heissem Wasser gewaschen und durch Zugabe von wenig Säure auf einen pH von 7 eingestellt.

Die gesuchte Verbindung wurde schliesslich durch Dampfdestillation weiter von Wasser und von flüchtigen Verbindungen gereinigt. Erhalten wurden so ungefähr 180 g rohes 1-(4-Morpholino)-3-(alpha naphthylamino)-propan.

Die Markierungsflüssigkeit kann nun so isoliert werden oder auch gleich zum Markierungskonzentrat weiter verarbeitet werden. Dies geschah in diesem Fall, indem man sofort das erhaltene Produkt mit 205,2 g Oleinsäure und mit 146,5 g Xylol mischte. Nach Abfiltrierung lag eine homogene, stabile ölige Lösung der Markierungsverbindung vor.

Beispiel 2

Nachweis der Markierungsverbindung

12 g des Markierungskonzentrates aus dem Beispiel 1 wurden in einem Kubikmeter von Normalbenzin gelöst. Die Lösung enthielt anschliessend also 12 ppm (Gewicht pro Volumen) und zeigte keinerlei Verfärbung.

40 ml des so markierten Normalbenzins wurden zusammen mit 4 ml einer 2%-igen Lösung von Methansulfonsäure in Wasser ausgeschüttelt. Dann wurde die Mischung stehengelassen, bis sich die Wasserphase am Boden des Gefässes angesammelt hatte. Dies geschah relativ rasch. Die Wasserphase wurde nun abgetrennt.

Zur genannten, wässrigen Phase wurden nun 5 Tropfen einer 0,02 molaren diazotierten 2-Chlor-4-nitroanilinlösung in Essigsäure zugegeben. Innerhalb von wenigen Sekunden entwickelte sich eine intensive, bläuliche, rosarote Verfärbung der Lösung.

Es muss hier darauf hingewiesen werden, dass keine der obengenannten Mengen irgendwie kritisch für die Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens ist. Alle Werte werden nur zum Zwecke der Illustration gegeben.

Beispiel 3

40 ml von nicht markiertem Superbenzin wurden dem Markierungs- und Nachweisverfahren gemäss Beispiel 2 unterzogen. Gleich nach der Zugabe des diazotierten 2-Chlor-4-nitroanilins entwickelte sich keine Verfärbung. Einige Sekunden später zeigte sich jedoch ein schwach gelber Farbhauch, der dann langsam intensiver wurde.

Beispiel 4

4 Kubikmeter markiertes Normalbenzin (erhalten nach dem Verfahren gemäss Beispiel 2) wurden mit 96 Kubikmeter Superbenzin gemischt. Dadurch erhielt man also 100 Kubikmeter eines gemischten Benzins, das 0,5 ppm Markierungsverbindung enthielt. 50 Milliliter des gemischten Benzins wurden zusammen mit 4 Milliliter einer 3%-igen Salzsäurelösung ausgeschüttelt. Die Mischung wurde dann stehengelassen, wodurch sich die wässrige Phase am Boden des Behälters sammelte.

Drei Tropfen einer 0,02 molaren diazotierten 2-Chlor-4-nitroanilinlösung in Essigsäure wurden zur farblosen wässrigen Phase von oben gegeben. Innerhalb weniger Sekunden entwickelte sich eine rosarote Färbung, was eindeutig auf die Anwesenheit von Markierungsverbindungen hinwies.

Beispiel 5

12 g des Markierungskonzentrates aus dem Beispiel 1 werden zu 1 Kubikmeter von $\neq$ 2 Heizöl gegeben, wodurch eine Konzentration an Markierungsverbindung im Öl von 12 ppm (Gewicht pro Volumen) erreicht wird.

40 ml des so markierten Heizöles werden gemäss dem Beispiel 2 dem Nachweisverfahren unterzogen. Eine intensive, bläulich-rote Verfärbung zeigt das positive Untersuchungsergebnis an.

Beispiel 6

5 Kubikmeter des gemäss Beispiel 5 markierten Heizöls wurden mit 95 Kubikmeter Dieselmotorenstoff gemischt, wodurch ein Dieselmotorenstoff-Gemisch mit 0,6 ppm Markierungsverbindung erhalten wurde. 50 ml dieser Mischung wurden gemäss dem Vorgehen des Beispiels 2 untersucht.

Erhalten wurde eine rote Verfärbung, die auf die positive Markierung hinwies.

Die Extrakte aus dem Beispiel 6 wurden nun weiter mit 1 ml N-Amylalkohol ausgeschüttelt.

Der Alkohol enthielt einige Tropfen Ammoniumhydroxid. Die gesamte Verfärbung konzentrierte sich in der überstehenden Alkohollösung, wodurch diese dunkelrot wurde. Anwesende Unreinheiten aus dem Öl können diese Verfärbung allerdings stören.

5 ml des Alkoholextraktes wurden nun auf eine Standardlikageplatte für Dünnschichtchromatographie gegeben. Das Chromatogramm wird mittels einer Mischung von 90 Teilen Äthylalkohol und 10 Teilen Wasser entwickelt. Der Extrakt mit der Markierungsverbindung steigt die Gelplatte hinauf und bildet einen dunkelroten Fleck. Gelbe und braune Flecken zeigen daneben die Unreinheiten aus dem Heizöl an. Diese gelben und braunen Flecken bilden sich wesentlich höher als der rote Markierungsverbindungsfleck aus.

Beispiel 7

276 g einer Mischung aus Propandiaminen, die unter dem Handelsnamen Duomeen C erhältlich sind, und die aus der Reaktion von Dodecylaminen mit Acrylnitril und anschließender Reduktion erhalten werden, werden zusammen mit 172,8 g beta Naphthol und 3 g Jod als Katalysator in 20 ml Xylol mehrere Stunden lang auf Rückflusstemperatur gehalten.

Nach einiger Zeit bei 210 bis 225 °C nimmt die Wasserbildung ab und die Reaktion wird abgeschlossen. Die Reaktionsmischung wird mit Portionen von heisser, verdünnter Kaliumhydroxidlösung gewaschen. Sobald das überschüssige beta Naphthol entfernt ist, wird das Produkt neutralisiert und von Wasser und Lösungsmittel getrennt. Erhalten wird eine Markierungsverbindung, die im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzt werden kann.

Das erhaltene Gemisch an Markierungsverbindungen wird isoliert. Sie zeigt eine geringe Löslichkeit in Petrolbrennstoffen und zeigt positive Nachweisverfahrensresultate.

Auch die hier isolierten Nachweisverbindungen können zu einem hochlöslichen Konzentrat aufgearbeitet werden, indem sie mit Äthylhexanonsäure und Xylol vermischt werden.