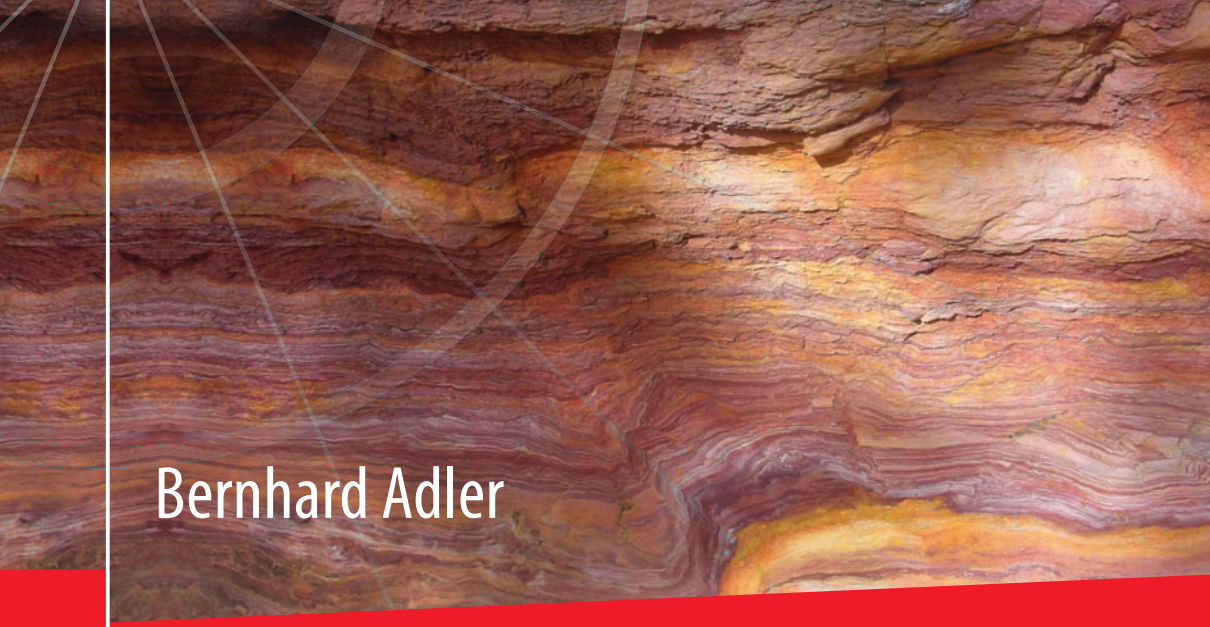

Bernhard Adler

# Native Epoxide und Epoxidharze – ein Beitrag zur ökologischen Chemie

EBOOK INSIDE

Springer Spektrum

# Native Epoxide und Epoxidharze – ein Beitrag zur ökologischen Chemie

Bernhard Adler

# Native Epoxide und Epoxidharze – ein Beitrag zur ökologischen Chemie

Springer Spektrum

Bernhard Adler
Halle (Saale), Deutschland

ISBN 978-3-662-55613-9 ISBN 978-3-662-55614-6 (eBook)
https://doi.org/10.1007/978-3-662-55614-6

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.

Springer Spektrum
© Springer-Verlag GmbH Deutschland 2017
Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsgesetz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.
Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.
Der Verlag, die Autoren und die Herausgeber gehen davon aus, dass die Angaben und Informationen in diesem Werk zum Zeitpunkt der Veröffentlichung vollständig und korrekt sind. Weder der Verlag noch die Autoren oder die Herausgeber übernehmen, ausdrücklich oder implizit, Gewähr für den Inhalt des Werkes, etwaige Fehler oder Äußerungen. Der Verlag bleibt im Hinblick auf geografische Zuordnungen und Gebietsbezeichnungen in veröffentlichten Karten und Institutionsadressen neutral.

Planung: Stephanie Preuss
Lektorat und Satz: Grit Zacharias

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier

Springer Spektrum ist Teil von Springer Nature
Die eingetragene Gesellschaft ist Springer-Verlag GmbH, DE
Die Anschrift der Gesellschaft ist: Heidelberger Platz 3, 14197 Berlin, Germany

# Inhaltsverzeichnis


**1 Einleitung ..... 1**

**2 Computersimulationen zur Mutagenität von synthetischen und nativen Epoxiden ..... 3**
2.1 Parametrisierung der Molekülabbildung ..... 4
2.2 Klassifizierungsverfahren ..... 7

**3 Native Öle und Fette ..... 11**
3.1 Hauptinhaltsstoffe der Ölpflanzen ..... 12
3.2 Qualitätsparameter von Ölen ..... 15
3.3 Anbau und Ernte der Drachenkopfpflanze ..... 17
3.4 Erzeugerkosten beim Drachenkopfanbau ..... 18
3.5 Beschaffung von Ölsaaten ..... 19
3.6 Ölvorbehandlungen ..... 20

**4 Native Epoxide, ihre Herstellung und Eigenschaften ..... 23**
4.1 Epoxidierungsreaktionen ..... 23
4.2 Technische Epoxidierungsverfahren ..... 24
4.3 Modifizierte Epoxide ..... 26
4.4 Kaskadenester ..... 30
4.5 Eigenschaften nativer Epoxide ..... 30

**5 1K-Formierungen ..... 33**
5.1 Vernetzung mit UV/VIS-Strahlung ..... 33
5.2 Herstellung der 1K-Systeme ..... 34
5.3 Applikationen für 1K-Systeme ..... 35
5.3.1 Photolacke ..... 35
5.3.2 Schutz von Baukörpern vor Betonkrebs ..... 37
5.3.3 Folienverbundkleber ..... 38
5.3.4 Glas- und Glasfaserverbunde ..... 39
5.3.5 Aufbau eines IR-Wärmestrahlers ..... 40
5.3.6 1K-Epoxidharzformierung zur Heuschreckenbekämpfung ..... 41
5.3.7 Schlichten für Glasfasern ..... 42

**6 2K-Formierungen ..... 45**
6.1 Härtungsprozess bei 2K-Systemen ..... 45
6.2 2K-Härtersysteme und ihre Herstellung ..... 46
6.3 Applikationen für 2K-Systeme ..... 48
6.3.1 Polymerbeton für Maschinenbauteile ..... 49
6.3.2 Fußbodenbeläge und Spachtelmassen ..... 50
6.3.3 Fliesenkleber ..... 51
6.3.4 Gefüllte Heißlaminate ..... 52

6.3.5 Pultrudate ... 52
6.3.6 Pseudo-1K-Systeme ... 55
6.3.7 Dracowol HA für faserverstärkte Profile ... 56
6.3.8 Behandlung von Naturdärmen ... 57

**7 Native Polymerschäume ... 61**
7.1 Schaumrezepturen ... 61
7.2 Aufschäumen mittels Mikrowelle ... 63
7.3 Füllstoffe und Laminierungen ... 65
7.4 Mechanische Eigenschaften ... 67
7.5 Thermische Eigenschaften ... 68
7.6 Flammresistenz ... 69
7.7 Applikationen für native Schäume ... 69

**8 Methylester und Methylesterepoxide ... 71**
8.1 Verfahren der Umesterung ... 71
8.2 Eigenschaften der Methylester und Methylesterepoxide ... 73
8.3 Applikationen ... 74
8.3.1 VOC-freie Lösungsmittel ... 74
8.3.2 Metallentfetter ... 75
8.3.3 Reaktivlösungsmittel ... 75
8.3.4 Hydrophobierungsmittel ... 76
8.3.5 Antigrafitti-Schutz ... 77

**9 Verwertung der Ab- und Byprodukte ... 79**
9.1 Aufarbeitung der Dämpferdestillate ... 79
9.2 Sauerwasserverwertung ... 81
9.3 Synthesen zur Glycerinverwertung ... 81
9.4 Fehlchargenverwertung ... 82
9.5 Sambunigrin aus Holunderkernen ... 83

**10 Biodegradation und Hydrolysebeständigkeit ... 85**
10.1 Abbauparadoxon ... 85
10.2 Simulierter Bioabbau ... 86
10.3 Hydrolytische Spaltungen von Esterbindungen ... 89
10.3.1 Hydrolysen unter Laborbedingungen ... 89
10.3.2 Hydrolysen in Freilandrotten ... 90
10.4 Recycling von Schäumen ... 92

**11 Epoxide aus ökologischer Chemie ... 95**
11.1 Wärmerückgewinnung ... 95
11.2 Konvertierung von Elektroenergie in Wasserstoff ... 96
11.3 Kohlenstoffquelle für Roh- und Hilfsstoffe ... 97
11.4 Hydrierprozesse ... 98
11.5 Ökologische Vernetzer ... 99
11.6 Ökologie der Applikationen ... 100

**12 Analytik, technische Kenndaten und Produktdatenblätter ..... 101**
12.1 Kennzahlen für Öle und Epoxide ..... 101
12.1.1 Ermittlung der Iodzahl ..... 101
12.1.2 Ermittlung der EO-Zahl ..... 102
12.1.3 Ermittlung der Säurezahl ..... 103
12.1.4 Verseifungszahl und Unverseifbares ..... 103
12.1.5 Ermittlung der OH-Zahl ..... 104
12.1.6 Ermittlung des Wassergehaltes ..... 104
12.1.7 Ermittlung der Flammfestigkeit ..... 105
12.1.8 Ermittlung der Farbzahl nach Gardner ..... 107
12.2 Spektroskopische Verfahren ..... 107
12.2.1 1H-NMR Spektroskopie ..... 109
12.2.2 IR-Spektroskopie ..... 110
12.2.3 UV/VIS-Spektroskopie ..... 112
12.3 Produktdatenblätter ..... 112
12.3.1 Produktdatenblatt EP-10/1 der Dracowo AG Wolfen ..... 113
12.3.2 Produktdatenblatt eines Härtersystems der Dracosa AG Wolfen ..... 114
12.3.3 Produktdaten VOC-freie Lösungsmittel und Reaktivverdünner ..... 115

**13 Anhang ..... 117**
13.1 Glossar ..... 117
13.2 Tabellenanhang ..... 131

**Literatur ..... 135**

**Index ..... 143**

# 1 Einleitung

Im Herbst 1983 findet im sibirischen Akademgorodok eine faszinierende Life-Vorführung zur Entwicklung von Kombinationspharmaka gegen Lungenentzündung unterschiedlich vorbelasteter Risikopatienten durch Computersimulationen statt. Ausgangspunkt: Inputwerte bilden chemische Strukturen, der Output ihre pharmazeutischen Wirkungen. Jeder Zuhörer hat das Recht, Patienten mit anderen Krankheitsbildern vorzuschlagen. Diese Vorführung überzeugt auch einen Nichtpharmazeuten von der Wirksamkeit und außerordentlichen Schnelligkeit der Computersimulationen. Doch in den chemischen Forschungszentren in Mitteldeutschland wird wie in den 30er-Jahren des 20. Jahrhunderts traditionell chemisch gearbeitet, ohne nennenswerten Computereinsatz. Das Festhalten an alten Traditionen ist vor allem dem Mangel an Kleinrechnern geschuldet. Kaum einer der Forschungsleiter besitzt einen Personalcomputer. Und wie man mit Molekülgraphen in der Rechnerebene operieren kann, ist zu dieser Zeit den Verantwortlichen unbekannt. Also kann niemand die Vorzüge der neuen Simulationstechnik richtig einschätzen. Die Gesellschaft Deutscher Chemiker in Frankfurt reagierte auf das Aufkommen neuer, rechnergestützter Simulations- und Prognosetechniken im Jahre 1987 mit der Gründung einer eigenen, auch heute noch arbeitenden Fachgruppe für Chemie-Information-Computer, kurz CIC genannt.

Eine Problematik ließ sich mit dem damals etablierten Wissen der Synthesechemie ohnehin nicht bearbeiten. Man konnte die mutagene Nebenwirkung neuer Strukturen nicht voraussagen. Erst im Nachhinein zeigten Krebserkrankungen beim eigenen Personal, den Herstellern oder Anwendern die negative Nebenwirkung der Syntheseprodukte an. Mit den Algorithmen der Computerchemie und vorhandener Rechentechnik wurden von einer Arbeitsgruppe in den Buna-Werken in Schkopau ab 1987 alle in den Monographs der IARC erstellten Daten über karzinogene Verbindungen mittels Mustererkennungsverfahren bzw. durch Neuronale Netze systematisch analysiert und die Produkte in mutage und nicht mutagene klassifiziert. Die Stoffklasse der Epoxide war jedoch mit keinem mathematischen Verfahren zu partitionieren. Die damals bekannten Epoxide wirkten mithin alle mutagen. Deshalb entstand die Idee, nach alternativen Epoxiden mit nicht mutagener Nebenwirkung zu suchen und sie herzustellen. Die Rohstoffe für ihre Produktion sollten darüber hinaus nativen Ursprungs sein. Diese zusätzliche Aufgabenstellung war eine bewusste Hinwendung zur ökologischen Chemie: nicht mutagen wirkende Epoxide aus nativen Pflanzenölen zu synthetisieren, die Eigenschaften der nativen Epoxide und Epoxidharzformierungen darzulegen.

Das vorliegende Buch stellt nun für die Stoffgruppe der nativen Epoxide eine Abfolge von technischen Tätigkeiten – beginnend mit dem computergestützten Moleküldesign bis zur materiellen Produktion – vor. Als Rohstoffe zur Herstellung der Epoxide dienten ungesättigte Fettsäuren von Ölsaaten und Ölkernen. Die nicht mutagen wirkenden Epoxide und Epoxidformierungen wurden im Zeitraum von 2001 bis 2013 in der Dracosa AG in Wolfen entwickelt, die Epoxidharzformierungen verkaufsfähig produziert. Damit war in einer außerordentlich kurzen Zeit von nur wenigen Jahren eine technische Produktsstätte in Wolfen aufgebaut worden – von der Produktidee über die Simulationen,

© Springer-Verlag GmbH Deutschland 2017
B. Adler, *Native Epoxide und Epoxidharze - ein Beitrag zur ökologischen Chemie*, https://doi.org/10.1007/978-3-662-55614-6_1

den verfahrenstechnischen Aufbau der Epoxidierungsanlagen für die nativen Epoxide und ihre Epoxidharzformierungen.

Das Buch gibt auch eine Übersicht über native Öle und ihre Eignung zur Herstellung technischer Produkte, wie z. B. von Epoxiden, Epoxidharzformierungen und VOC-freien Lösungsmitteln. Dabei werden Probleme der Rohstoffgewinnung durch den Ölsaatenanbau einschließlich Kostenstrukturen in der Landwirtschaft abgehandelt. Hauptinhalt des Buches bilden die Eigenschaftsvergleiche der nativen Epoxidharzformierungen mit den Formierungen aus synthetischen Epoxiden.

Die Darstellungen sind sowohl für Chemiker als auch für die an einer Hightech-Landwirtschaft interessierten Landwirte, Agrarwissenschaftler und die entsprechenden Studenten gedacht. Ein ausführliches Glossar dient als Lesehilfe für die recht unterschiedlichen Wissensgebiete. Die Abhandlung demonstriert ferner, wie man ökologische Denk- und Arbeitsweisen nicht durch Verordnungen und Verbote, sondern durch vorsorgliches, kreatives Handeln organisieren kann.

## Danksagung

Die im Buch aufgeführten Technologien und Rezepturen wurden von einem kleinen Team von neun Mitarbeitern unter meiner Leitung in der Zeit von 2001 bis 2010 in Wolfen von der Dracosa AG entwickelt. Die Mitarbeiter waren:

Frau DC U. Börner, Chemikerin, Herr U. Busse, Mechaniker, Herr Dr. J. Gottfriedsen, Chemiker, Frau P. Hebbat, Frau B. Jahnke und Frau R. Kegel, Laborantinnen, Herr DI G. Schmidt, Verfahrenstechniker, Herr DI A. Schneider, Elektroingenieur und Frau DI Westphal, Ingenieurökonomin. Ihnen gilt mein Dank für ihre sehr engagierte Arbeit, die letztlich zu den im Weiteren beschriebenen Resultaten führte.

Prof. Bernhard Adler
Halle, im Mai 2017

# 2 Computersimulationen zur Mutagenität von synthetischen und nativen Epoxiden

Das Buch „Chemische Karzinogenese von A bis Z“ [1] beschreibt die Simulationstechniken sowie die Prognoseergebnisse bei der Klassifizierung mutagen wirkender Verbindungen. Basismaterial bildeten die Monograph-Publikationen der **IARC**)[1]. Bei einer Klasse wichtiger organischer Zwischenprodukte, den synthetischen Epoxiden, gelang jedoch eine Einteilung in mutagen und nicht mutagen wirkende Strukturen nicht. Der Datensatz ließ sich nicht in Klassen partitionieren. D. h. alle damals produzierten primären Epoxide (Abb. 2-1, Teil A) zeigten ein mutagenes Eigenschaftsbild. Doch wie erfolgt eine solche computergestützte Klassifizierung, die eine Menge vorgegebener Valenzstrichformeln in wirkende und nicht wirkende Eigenschaften einteilt?

Zur Simulationen von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen sind üblicherweise zwei mathematische Operationen erforderlich. Im ersten Schritt werden die Valenzstrichformeln parametrisiert. Man erhält für jede vorgegebene Struktur in Form ihres Molekülgraphen einen d-dimensionalen **Objekt**vektor aus elektronischen und/oder topologischen Parametern. Die Mächtigkeit von d ist zunächst frei wählbar, sollte im Verlauf der Simulationen aber bewusst auf ein Minimum reduziert werden. Zur **Parametrisierung** dienen häufig Verfahren, auf deren Basiswerte man problemlos zugreifen kann. Hierzu gehört z. B. die Bildung elektrotopologischer Indices gemäß Tab. 2-1 nach Kier und Hall [11]. Andere typische Parameter wären die **Graphenmetrik** [19, 71], die Trägheitsmomente eines Moleküls oder spektroskopische Parameter [18]. Alle n zu untersuchenden Strukturen zusammen bilden dann eine d * n große Wertematrix (Abb. 2-1). Sie wird im zweiten Simulationsschritt partitioniert, für die Mutagenitätsanalyse in die Klasse der mutagenen und in die Klasse der nicht mutagenen Strukturen.

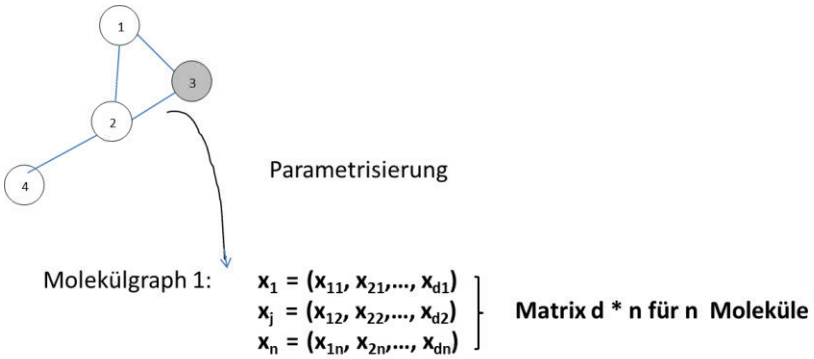


**Abb. 2-1: Molekülgraph, Bildung der Objektvektoren und die Vereinigung der Vektoren zur Matrix**

[1] Die Ersterwähnung unbekannter Begriffe oder Abkürzungen wird im Text fett gedruckt angezeigt. Die Begriffserklärungen befinden sich im Glossar Kap. 13.

© Springer-Verlag GmbH Deutschland 2017
B. Adler, *Native Epoxide und Epoxidharze - ein Beitrag zur ökologischen Chemie*, https://doi.org/10.1007/978-3-662-55614-6_2

## 2.1 Parametrisierung der Molekülabbildung

Prinzipiell könnte jedes Skelettatom eines Molekülgraphen ein Merkmal im Vektor darstellen. Doch es ist keinesfalls sinnvoll, mit so vielen Merkmalen zu arbeiten. Man sucht vielmehr gerade beim Simulieren mit **Neuronalen Netzen** stets nach jener Abbildung, die mit minimaler Zahl von Merkmalen und in kurzer Zeit Ergebnisse fehlerfrei generieren kann [53].

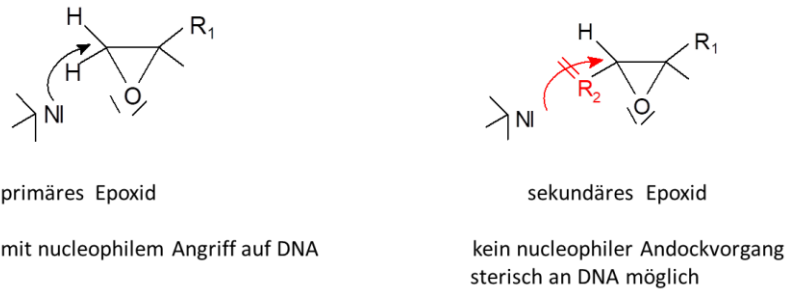


**Abb. 2-2: Alkylierungsmodell für Epoxide, links: primäre Epoxidstrukturen mit erlaubtem Andockvorgang, rechts: sekundäres Epoxid mit verbotener Andockung**

Einer solchen iterativen Merkmalssuche bedarf es im speziellen Falle der synthetischen Epoxide jedoch nicht. Aus der Organischen Chemie kennt man die Reaktionsorte der Epoxide. Es sind die dem O-Atom im Oxyranring benachbarten C-Atome [12]. Sie sollten auch das Reaktionszentrum für den Andockvorgang an eine DNA- oder RNA-Base in der lebenden Zelle für den Initialschritt der Mutagenese bilden (Abb. 2-2). Natürlich besteht zwischen In-vitro- und In-vivo-Reaktionen ein gravierender Unterschied. Beim Eindringen in die Zelle müssen die Noxen u. a. geometrische Sperren überwinden oder laufen Gefahr, durch Metabolisierungsreaktionen detoxifiziert zu werden. Das sind Hindernisse, die es in der klassischen Chemie so nicht gibt. Diese, dem eigentlichen Andockvorgang vorgelagerten Reaktionen lassen sich u. a. durch Parameter der Graphenmetrik oder durch Trägheitsmomente abbilden.

Die Wirksamkeit der Trägheitsmomente auf die Klassifizierung ergibt sich u. a. aus der Besonderheit der Enzymkatalyse (Abb. 2-3, oberer Teil). Sie erfolgt in sogenannten Enzymtaschen und kommt nur dann zustande, wenn die Geometrie des Targets mit der Geometrie der Tasche übereinstimmen. Und diese Ähnlichkeiten in den Geometrien von Tasche und Target lassen sich durch die Trägheitsmomente der Targetmoleküle abbilden (Abb. 2-3, unterer Teil). So kann z. B. ein kugelförmiges Molekül wesentlich schlechter in der Enzymtasche fixiert werden als ein ellipsoidförmiges. Bei kugelförmiger Geometrie beträgt das Verhältnis von maximalem zu minimalem Trägheitsmonent etwa 1, bei Ellipsoiden dagegen > 1.

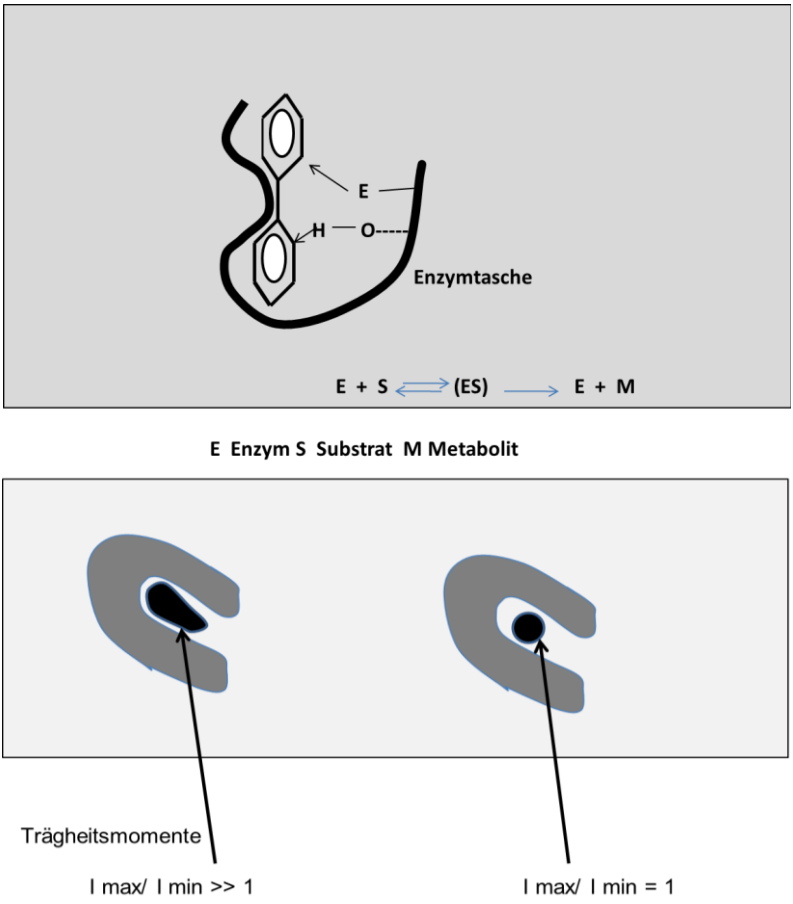


**Abb. 2-3: Modell einer Enzymkatalyse (oben) und Form seiner mathematischen Abbildung durch Trägheitsmomente (unten)**

Im Falle der Epoxide handelt es sich z. T. um sehr kleine Moleküle, sodass sterische Hindernisse kaum von Relevanz sind. Deshalb werden zunächst aus didaktischen Gründen zur Abbildung der Epoxide nur die beiden, dem Oxyransauerstoff benachbarten C-Atome als Merkmale vorgegeben und durch elektrotopologische Indices gemäß Tab. 2-1 parametrisiert. Bei den elektrotopologischen Indices handelt es sich um sogenannte **Konnektivitäten**, die durch elektronische Parameter korrigiert sind. Diese Grundwerte der Skelettatome werden durch eine weitere Korrektur ergänzt, die das topologische Umfeld des jeweiligen Atoms abbildet. Damit berechnen sich die elektrotopologischen Indices zu:

$$S_i = I_i + \Delta I_i$$

**Gl. 2-1**

Die inhärenten Werte sind für die in organischen Verbindungen typischen Skelettatome in Tab. 2-1 aufgelistet. Das topologische Umfeld ergibt sich zu:

$$\Delta I_i = \sum_{i=1}^{n} (I_i - I_j)/r_{ij}^2$$

**Gl. 2-2**

mit: n = Gesamtzahl der Skelettatome j im Umfeld des Knotens i,
$I_i$ , $I_j$ inhärente Werte der Skelettatome gemäß Tab. 2-1,
$r_{ij}$ ihre topologische **Distanz** zueinander.

**Tab. 2-1: Elektrotopologische Indices [11]**

| Atom/Gruppe | I-Wert | Atom/Gruppe | I-Wert | Atom/Gruppe | I-Wert |
|---|---|---|---|---|---|
| >C< | 1,25 | $=CH_2$, =N- | 3 | -F | 8 |
| >CH- | 1,33 | -O- | 3,5 | -Cl | 4,11 |
| $-CH_2-$ | 1,5 | ≡CH, $NH_2$ | 4 | -Br | 2,75 |
| >C= | 1,667 | =NH | 5 | -I | 2,12 |
| $-CH_3$, =CH-, >N- | 2 | ≡N, -OH | 6 | =S | 3,667 |
| ≡C-, -NH- | 2,5 | =O | 7 | -SH | 3.222 |
| | | | | -S- | 1,833 |

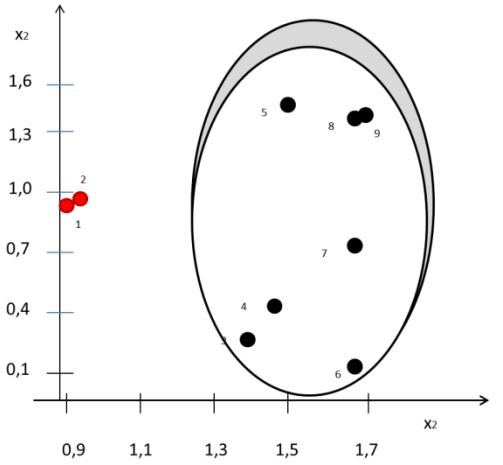


**Abb. 2-4: 2-dimensionale Darstellung der Epoxide** (Notation: 1 Cyclohexenoxid, 2 C 18:1Fettsäure-epoxid, 3 PO, 4 Styrenoxid, 5 EO, 6 Epichlorhydrin, 7 1,2-Butenoxid, 8 Safrolderivat, 9 Estragolderivat)

In Abb. 2-4 sind nun die elektrotopologischen Parameter für die beiden C-Atome gegeneinander aufgetragen. Es fällt sofort auf, dass ein C-Atom primärer Epoxide, also die $CH_2$-Struktur, in allen mutagen wirkenden Epoxidstrukturen eine fast gleiche Abbildung erfährt und nur das C-Atom der R-CH-Gruppe in Abhängigkeit des Umfeldes stärker veränderliche Parameter aufweist. Diese Aussage trifft sowohl für die mutagen wirken-

den synthetischen Epoxide, also z. B. EO, PO oder Epichlorhydrin (Abb. 2-4, Notation 4–6) als auch für die im Nagetierexperiment hepatokarzinogen [14] wirkenden nativen **Safrol-** (8) bzw. **Estragolderivate** (9) zu.

## 2.2 Klassifizierungsverfahren

Die eingangs erwähnte Wertematrix unterwirft man bei Merkmalssätzen mit $d \geq 3$ Merkmalen im zweiten Simulationsschritt einem mathematischen Klassifizierungsverfahren. Das kann u. a. eine **Hauptkomponentenanalyse,** für Mehrklassenprobleme ein **Clusterverfahren** oder eine Simulation mit einem N N sein. Eine Klassifizierung mit einem N N soll modellhaft am Beispiel nativer Epoxide demonstriert werden. Als Ausgangsdaten dienten sowohl die in Abb. 2-5 aufgeführten Estragol- (A) als auch Safrolderivate (B). In beiden Substanzklassen treten Vertreter mit primären Oxyranstrukturen auf (Abb. 2-5). Die nativen Epoxide der genannten Substanzklassen weisen im Nagetierexperiment ein hohes hepatokarzinogenes Potenzial auf [1].

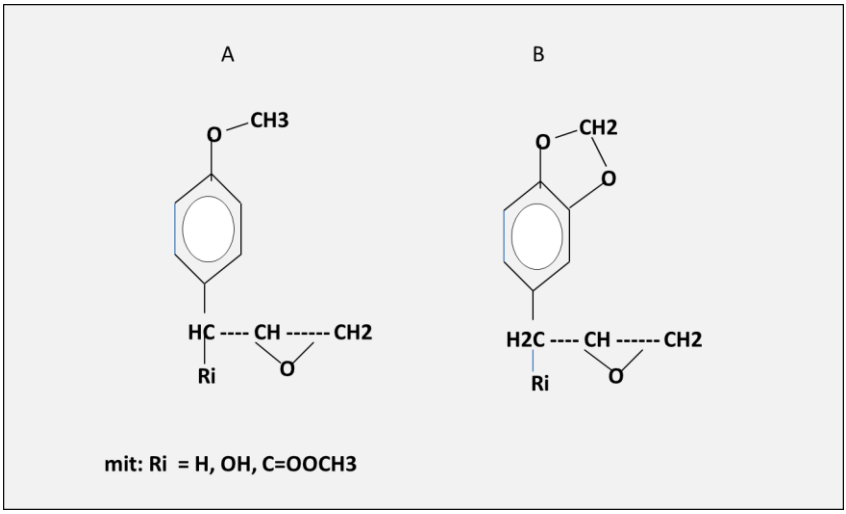


**Abb. 2-5: Strukturen nativer, mutagen wirkender Epoxide [14], links: Estragolderivate, rechts: Safraolderivate**

Das Ergebnis der Klassifizierung des oben genannten Datensatzes mit einem N N ist in Tab. 2-2 dargestellt. Das Netz wurde mit elektrotopologischen Indizes (Spalte 2), mit empirischen Parametern bestehend aus dem Trägheitsmoment, dem **DHMO-Wert** und Konnektivitäten (Spalte 3) sowie mit Parametern der Grahpenmetrik (Spalte 4) parametrisiert.

Das N N liefert für die ersten beiden Datensätze fehlerfreie Klassifizierungen in kurzen Simulationszeiten (Zeilen 3 und 4). Der Netzaufbau des N N besteht dabei aus einer variablen Inputschicht entsprechend der Anzahl der vorgegebenen Merkmale, 8 bzw. 10 Knoten in der Zwischenschicht und einem Outputknoten für die mutagenen Strukturen.

Der Datensatz mit Werten der Graphenmetrik weist dagegen einen Fehler auf (Zeile 4). Allein mit Molekülgraphen ist der Wirkunterschied von mutagen wirkendem Estragol und nicht mutagenem Anethol nicht abzubilden. Beide Strukturen sind Strukturisomere und besitzen die gleiche Graphenmetrik.

**Tab. 2-2: Mutagenitätsprognose für epoxidierte und nicht epoxidierte Safrolderivate durch Simulationen mit einem N N**

| **Parameter** 1 | **elektrotopologische Indizes** [11] 2 | **Trägheitsmoment DHMO, Konnektivitäten** [1] 3 | **Metrik von Molekülgraphen** [19] 4 |
|---|---|---|---|
| [1] Zahl der Merkmale | 3 | 5 | 5 |
| [2] Netzaufbau)[1] | 3/8/1 | 5/8/1 | 5/10/1 |
| [3] Simulationszeit in min | 8 | > 1 | 2 |
| [4] Fehler | 0 | 0 | 1 |

)[1] Knotenzahl in der Input-, Hidden- und Outputschicht

Allgemein erwartet man, dass nach Ausführung des Klassifizierungsverfahrens sich Cluster mit unterschiedlicher Wirkung bilden, speziell bei der Mutagenitätsprognose zwei Klassen: die der mutagen wirkenden und die der nicht mutagen wirkenden Strukturen (Abb. 2-6). Mitunter überschneiden sich jedoch beide Klassen, d. h. für die Objekte der Schnittmenge ist dann leider keine Aussage über ihre Wirkung zu treffen. Im Falle der primären Epoxide ergab sich, wie bereits angedeutet, jedoch ein völlig anderes Bild. Alle Objekte gehörten nur einer einzigen Klasse an.

**Tab. 2-3: Verfahren zur Klassifizierung von Daten**

| **Verfahren** | **Zahl der Merkmale** | **Anzahl der Klassen** |
|---|---|---|
| [1] visuell | 2 maximal 3 | 2 |
| [2] Neuronales Netz [22] | 2 bis 99 | ≥ 2 |
| [3] Hauptkomponentenanalyse [1, 21] | > 3 | ≥ 2 |
| [4] Clusteranalyse [20] | beliebig | beliebig |

In einer gemeinsamen 2-dimensionalen Abbildung aus elektrotopologischen Indices gemäß (Gl. 2-2) unterscheiden sich die Epoxidstrukturen von primären und sekundären Epoxiden. Sekundäre Epoxide, z. B. von nativen Fettsäureestern, aber auch ein Derivat vom Cyclohexenepoxid, heben sich deutlich vom Bereich der primären Epoxide ab. Ein Syntheseprodukt aus zwei Cyclohexenoxidstrukturen war das erste synthetisch hergestellte, nicht mutagen wirkende Epoxid, das mit der Handelsbezeichnung „Epoxy-221“ [13] im Jahre 1996 auf den Markt kam. Aus Abb. 2-6 ist ferner erkenntlich, dass für die 2-dimensionale Darstellung des Epoxid-Datensatzes das menschliche Auge als Klassifikator ausreichend ist. Mathematische Darstellungen zur Klassifizierung können damit entfallen.