

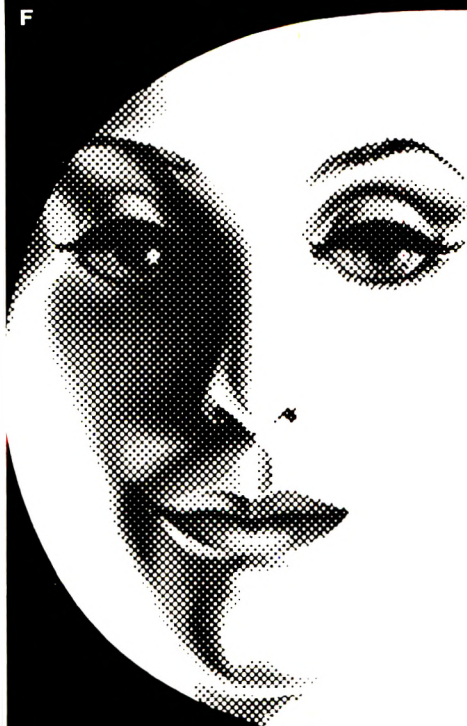
THE JOURNAL OF THE SOCIETY OF COSMETIC CHEMISTS

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Anwendung schwefelchemischer Analysenmethoden auf dauergewelltes Haar <i>Prof. Dr. H. Zahn, Dr. T. Gerthsen, Dipl.-Chem. M.-L. Kehren</i>	529
Wirksamkeit von UV-Absorbern und handelsüblicher Sonnenschutzmittel <i>Prof. Dr. R. Schulze</i>	544
Irreversible Lichtschäden der Haut <i>Doz. Dr. med. H. Ippen</i>	566
Chemie und Wirkungsweise von UV-Absorbern für kosmetische und technische Zwecke <i>Dr. B. T. Lasser</i>	577
Zur physikalischen Methode der Auswahl von Lichtschutzmitteln <i>Dr. L.-W. Masch</i>	585
Bemerkenswerte Eigenschaften einer neuartigen Tensidgruppe <i>Dipl.-Chem. H. Hoffmann</i>	591
Gesellschaft Deutscher Kosmetik-Chemiker	603
Verzeichnis der Anzeigen	XXII

· NOVEMBER 1963

F



**Wir liefern
für die
Parfümerie-
Körperpflegemittel-
und
Seifen-Industrie**

feine Parfümoele
naturreine Extrakte
aetherische Oele
furocumarinfreies
Bergamott-Oel
synthetische Riechstoffe

DRAGOCO
Holzminden

DRAGOCO
vormals Schimmel & Co., G.m.b.H.
Wien-Liesing

DRAGOCO INC.
Totowa, N. J.

DRAGOCO ITALIA
Milano
Via Merigi 5

Azulen „Dragoco“
**Isopropyl-Myristat, Isopropyl-
Palmitat und Iso-Adipat**
Pur-Cellin und Pur-Cellin-Oel
(synth. Bürzeldrüsenfett)
Emulgatoren für
kosmetische Emulsionen
Sonnenschutzmittel „Prosolal“
Extrapone, konzentrierte und
leichtlösliche Pflanzenauszüge
Wirkstoffe für Haut- und
Haarpflegemittel



DRAGOCO

f



KOSMETIK OHNE MASKE

Das Geheimnis persönlichen Gepllegtseins liegt zu einem wesentlichen Teil in der dezenten Anwendung moderner kosmetischer Erzeugnisse. Für deren Herstellung werden Verdickungs-, Binde- und Gleitmittel wie

ROHAGITS

benötigt, die auf ihre hautschonende und hautverträgliche Wirkung sorgfältig geprüft sind. ROHAGITS wird in Haarfixativen, Haarfärbemitteln, Haarlacken, Cremes, Zahnpasten, festen und flüssigen Seifen und Reinigungsmitteln mit ausgezeichnetem Erfolg verwendet.

Der Name ROHAGIT ist uns als Warenzeichen geschützt.



RÖHM & HAAS · GMBH · DARMSTADT



POLAK'S FRUTAL WORKS KG.

Bremen

PARFÜMKOMPOSITIONEN

und

RIECHSTOFFE

für

PARFÜMERIE

KOSMETIK

SEIFE

Fabriken in:

Amerfoort (Holland), Middletown, N. Y. (USA), Brüssel (Belgien)

Manizales (Kolumbien), Soflor Ltd., Perivale (England)

STYROLYL- PRODUKTE

sind unentbehrliche Aufbauelemente,
besonders

STYROLYL-ALKOHOL

(Methylphenyl-carbinol)

und

STYROLYL-ACETAT

(Methylphenyl-carbinol-acetat)

für Gardenia, Flieder, Tuberose,
Jasmin, Maiglöckchen, Mimosa,
Lilie und moderne Fantasie-
Kompositionen.

Unsere Großfabrikation
bietet Ihnen wesentliche
Preisvorteile.

Angebote mit technischen
Daten senden wir
Ihnen gern.



HERMANN DÜLLBERG, HAMBURG-WINTERHUDE

KOSMETISCHE GRUNDLAGEN

GIVAUDAN hat dem Markt Basen und Rohstoffe vorgestellt, welche mit besonderer Sorgfalt für die Belange der Kosmetik entwickelt wurden.

The logo consists of the word "GIVAUDAN" in a bold, white, sans-serif font, centered within a solid black square.

GIVAUDAN

GENF (Schweiz)

Unsere **Emulgatoren**
und **Netzmittel**
sind

unentbehrliche Helfer
bei Neuentwicklungen
und Qualitätsverbesserungen
auf dem Gebiete der

KOSMETIK Emulgatoren für Crèmes
und Lotionen

PARFÜMERIE Löslichmachung
ätherischer Öle

PHARMAZIE Grundlagen für Salben,
Löslichmachung von Vitamin-
ölen, Wirkstoffen
u. a. m.



Unsere Marken:

Arlacel
Butyrum-Tego
Emulgator 157
Protegin
Span
Tegacid
Tegin
Tween

ATLAS-GOLDSCHMIDT GMBH · ESSEN

P. Robertet & Cie
GRASSE (ALPES MARITIMES)



Wir beraten Sie
unverbindlich in allen
parfumistischen Fragen

Generalvertretung **GEORG DIETSCH**
Frankfurt am Main 14, Rohrbachstraße 9, Ruf 4 40 89



auf einen Streich!

Mit **A E R O S I L**

in der Pharmazie und Kosmetik



- | | |
|--------------------------|------------------------------|
| 1. Verdickungsmittel | 7. Mahlhilfe |
| 2. Emulsionsstabilisator | 8. Trockenhaltungsmittel |
| 3. Füllstoff | 9. Temperaturstabilisator |
| 4. Dragierhilfe | 10. Auflockerungsmittel |
| 5. Wirkstoffträger | 11. Sedimentationsverzögerer |
| 6. Tablettierhilfe | 12. Thixotropiermittel |



DEGUSSA FRANKFURT AM MAIN

ESROLKO

ESROLKO S.A. · DUBENDORF · SUISSE



Unsere Parfümöle für kosmetische Produkte werden auf Grund reicher Erfahrungen zusammengestellt und auf allergische Eigenschaften streng geprüft. Wenn Sie hautfreundliche Parfümöle suchen, zeigen wir Ihnen gern eine Auswahl verschiedener Geruchsrichtungen.

Wirkstoffe Biokatalysatoren Grundstoffe CLR

für die Kosmetik

Die biologische Kosmetik will, daß das Ganze aus dem spezifisch geordneten Zusammenwirken der Grundstoffe, Hilfsstoffe und Wirkstoffe erwächst. Die folgenden Beispiele unseres großen Programms geben Ihnen Hinweise auf Möglichkeiten der Anwendung und Kombination

Epidermin, Wirkstoffkomplex nach Filatov, zur Erzielung einer guten Hautaffinität – Placentalliquid, Gesamtkomplex aus Frischplacenten, zur Steigerung der Zellatmung – Peröstron, durchblutend wirkendes, schwaches Hormon – Haarkomplexe CLR für biologisch wirksame Haarwässer – Wirkstoffzusätze für Shampoos und Badepräparate – Karottenöl für Vitamincremes, Hautfunktionsöle usw. – Vitamin F und seine Ester für Präparate zur Behandlung spröder Haut – Seidenpulver für Teintcremes, Lippenstifte usw. – Hygroplex HHG für Moisture Creams – Bioschwefel für Aknepräparate und Schuppen-Shampoos

**Chemisches Laboratorium
Dr. Kurt Richter GmbH
1 Berlin 41 (Friedenau)
Bennigsenstraße 25**



Wir beraten
Sie gern



SCHIMMEL & CO., INC.
Newburgh, New York

SCHIMMEL INTERNATIONAL LTD.
Slough, Bucks., England

SCHIMMEL DO BRASIL, LTDA.
São Paulo / Rio de Janeiro, Brasil

ein Begriff
für
ätherische Öle
Parfumbasen
Kompositionen
Riechstoff-
Spezialitäten

Vertreter für Deutschland

PAUL KADERS, HAMBURG 1

Shampoo-Rohstoffe auf SB-Basis*)

STEINAPOL SB-FA 30

STEINAPOL H 303

Augenverträglich.

Hautverträglich.

Besonders mild.

Preiswert.

*) SB = Sulfobernstein-
säurehalbester



R E W O

**CHEMISCHE FABRIK GMBH
STEINAU KREIS SCHLÜCHTERN
TELEFON STEINAU 397 FERNSCHREIBER 04 9882**

Vertretungen in aller Welt.



0331 / I

Chemikalien *Merck* für die Kosmetik:

Lichtschutzstoffe	Eusolex® <i>Merck</i>
Insektenabwehrmittel	Repellent 790 <i>Merck</i>
Antioxydantien	Oxynex® <i>Merck</i>
für Kaltwellpräparate	Thioglykolsäure <i>Merck</i>
als Konditionierungsmittel	Karion® F flüssig (Sorbit) <i>Merck</i>
zur Konservierung	p-Hydroxybenzoesäureester <i>Merck</i>
als biologische Wirkstoffe	Vitamine <i>Merck</i>
	Allantoin <i>Merck</i>

Zahlreiche weitere Präparate finden Sie in unserem
Spezialprospekt „Chemikalien für die Kosmetik“.

E. MERCK AG



DARMSTADT

THE JOURNAL OF THE SOCIETY OF COSMETIC CHEMISTS

*Dieses Heft wurde herausgegeben von der
GESELLSCHAFT DEUTSCHER KOSMETIK-CHEMIKER E. V.
und ist erschienen bei
Christa-Maria Orlick, Verlag Hamburg*

Vol. XIV

November 1963

No. 11

ANWENDUNG SCHWEFELCHEMISCHER ANALYSEN- METHODEN AUF DAUERGEWELLTES HAAR

Prof. Dr.-Ing. HELMUT ZAHN, Dr. TARSILLA GERTHSEN und
Dipl.-Chem. MARIE-LUISE KEHREN*

Vorgetragen am 9. Juli 1962 in Hamburg

Analysis of sulfur compounds during the permanent waving of hair. This study is concerned with the adoption of analytical methods of wool chemistry. Cystine and cysteine determinations of hair undergoing permanent waving with ammoniacal thioglycolate lotions are discussed.

1. Dauerwellchemie

Chemisch wird der Mechanismus der Thioglykolatdauerwelle auf der Basis der Arbeit von SPEAKMAN (1) erklärt: Thioglykolsäure reduziert Cystinbindungen im Haar (2, 3, 4). Dadurch verliert das Haar seine Elastizität und nimmt die aufgezwungene Wellung auf dem Wickler an. Nach Beendigung der Erschlaffungsreaktion, d. h. nach etwa 15 bis 20 Minuten bei 30° C wird die Thioglykolsäure ausgewaschen und mit Hilfe einer wäßrigen Lösung eines Oxydationsmittels wie Wasserstoffperoxyd sowohl überschüssiges Merkaptan oxydativ unwirksam gemacht wie keratingebundenes Cystein wieder zu Keratincystin dehydriert.

Die chemischen Vorgänge bei der Dauerwellung (5, 6, 7) lassen sich schematisch in den folgenden Gleichungen darstellen:

Reduktion von Keratincystin durch Thioglykolsäure



* Deutsches Wollforschungsinstitut an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Aachen, Veltmanplatz.

Dehydrierung von Keratincystein zu Keratincystin



Obwohl die Thioglykolatwelle schon lange bekannt ist, haben wir nur vereinzelt Publikationen gefunden, in welchen die chemischen Veränderungen des Haarcystins während der Thioglykolatbehandlung und Fixierung zahlenmäßig belegt sind.

So findet SCHÖBERL (8), daß Haare nach einer fünfmaligen Behandlung mit Thioglykolsäure und nach einer Fixierung mit H_2O_2 auffallend mehr Gesamt-Schwefel enthalten (vergl. Tabelle I).

Tabelle I

Veränderungen im S- und Cystingehalt nach „Kaltwell“-Behandlung von Haaren (nach A. Schöberl, Naturwissenschaften, 40, 390 [1953]).

Menschenhaarpräparat	S-Gehalt %	Erhöhung des S-Gehaltes %	„Cystin“- Gehalt %	Gehalt an „Cystin“-S %
unbehandelt	5,28		16,9	4,49
behandelt	6,49	23	17,7	4,72

Die Erhöhung des Schwefelgehaltes deutet Schöberl so, daß Thioglykolsäureschwefel in irgendeiner Form in die Haarsubstanz eingetreten ist. Es wird eine adsorptive Bindung der Thioglykolsäure bzw. der Dithiodiglykolsäure in den Haaren vermutet oder eine salzartige Bindung an basischen Gruppen des Haareiweißes. Außerdem hält es der Autor für möglich, daß sich gemischtes Disulfid durch gemeinsame Oxydation von Haarcystein mit überschüssiger Thioglykolsäure gebildet hat (vergl. hierzu PATTERSON et al. [3]).

Analysen an Haarproben, welche unter Praxisbedingungen mit 0,75-n Ammoniumthioglykolatlösung auf dem Wickler behandelt wurden, stammen von WHITMAN und ECKSTROM (vergl. Tabelle II [7]). Die Einwirkung in Stickstoffatmosphäre wurde nach 20 Minuten abgebrochen und die Haare mit absolutem Isopropanol behandelt.

Tabelle II

Disulfid- und Thiolanalysen an unbehandeltem und mit Thioglykolat reduzierten Menschenhaar (nach R. Whitman, M. G. Eckstrom, Drug and Cosmetic Industry, 76, 174 [1955]).

Haarpräparat	SS-Gehalt in Mikromolen/g	SH-Gehalt in Mikromolen/g
unbehandelt	676	19
reduziert	558	270

2. Analysenmethoden der Wollprüfung

In den letzten Jahren werden in der chemischen Wollprüfung Analysenmethoden bevorzugt, bei denen die Konzentration bestimmter Aminosäuren direkt ermittelt wird (9).

2.1 Cystinanalyse

Die Cystinanalyse nach Folin-Shinohara gehört zu den ältesten Methoden der analytischen Proteinchemie. O. FOLIN und J. M. LOONEY haben im Jahre 1922 (10) eine komplexe Phosphor-Wolframsäure zur Bestimmung von Cystin vorgeschlagen. Es war noch eine umfangreiche Forschung notwendig, um die chemischen Grundlagen und die wesentlichen Faktoren für sichere Zahlenwerte herauszuarbeiten (11, 12, 13).

Bei der Folin-Shinohara-Methode werden Wollproben mit Schwefel- oder Salzsäure hydrolytisch in Peptide und Aminosäuren zerlegt. Im gepufferten Hydrolysat werden dann mit Sulfid und Phosphor-9-Wolframsäure Blaufärbungen erzielt, welche der Konzentration des Cystins proportional sind.

2.2 Cysteinanalyse

Wesentlich schwieriger als die Bestimmung des Cystingehaltes in Keratinen ist die Analyse des bei der Reduktion entstehenden Cysteins. Das Problem besteht darin, im Keratin gebundenes Cystein aus dem makromolekularen Verband so zu lösen, daß ein Hydrolysat entsteht, in dem Cystein weder oxydiert noch andersartig angegriffen ist.

Es hat sich gezeigt, daß die Cysteingruppen in Wolle bei einer schonenden Kurzzeithydrolyse von zwei Stunden mit 6-normaler Schwefelsäure weitgehend erhalten bleiben. Die in dem sog. Kurzzeithydrolysat enthaltenen Cysteingruppen lassen sich mit Phenylquecksilberhydroxyd gegen Nitroprussidnatrium als Indikator titrieren (14). Mit dieser Methode wurden in unbehandelter Wolle 0,1 bis 0,3 Gew. % Cystein festgestellt.

Eine weitere Analysenmethode für Wollcystein beruht auf der Umsetzung der intakten, also nicht hydrolysierten Faser mit Fluordinitrobenzol (FDNB). Die Thiolgruppen des Wollcysteins reagieren vollständig mit FDNB zu S-DNP-Wollcystein. Erst die dinitrophenylierte Wolle wird hydrolysiert und das freigelegte S-DNP-Cystein durch Papierelektrophorese abgetrennt und kolorimetrisch bestimmt (15).

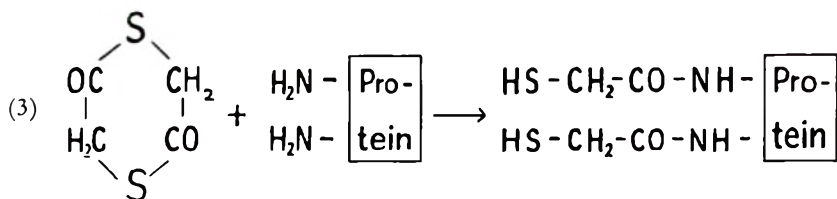
Eine Verbesserung der Methode wurde von E. HILLE (16) angegeben. Er isolierte S-DNP-Cystein statt durch Papierelektrophorese durch Säulenchromatographie an Nylon-66-Pulver.

2.3 Bestimmung von Thioacetylgruppen

Die Bestimmung von Thioacetylgruppen in Wolle wurde erstmals von A. SCHÖBERL und D. WAGNER (17) nach Umsetzung von Wolle mit Polythioglykolid durchgeführt.

Thioacetylgruppen entstehen durch Reaktion von Thioglykoliden mit Lysin- ϵ -Aminogruppen eines Proteins (Thiolierung).

Die Reaktion wird im folgenden schematisch dargestellt:



Die Bestimmung der Thioacetylgruppen beruht nun darauf, daß man das thioacetylierte Haar dinitrophenyliert und anschließend hydrolysiert (vergl. auch Cysteinbestimmung [15]). Es gelang so A. SCHÖBERL (17), im Hydrolysat S-DNP-Thioglykolsäure durch Papierelektrophorese zu isolieren und quantitativ zu bestimmen.

Für dauergewelltes Menschenhaar kommt die Bestimmung der Thioacetylgruppen deswegen in Frage, weil handelsübliche Thioglykolsäure lineare und zyklische Polythioglykolide enthält, welche in Nebenreaktion Lysinaminogruppen thioacetylieren können. Die Bestimmung der Thioacetylgruppen nach Schöberl wurde von uns wieder in gleicher Weise, wie bei der Cysteinbestimmung mit FDNB, derart abgewandelt, daß S-DNP-Thioglykolsäure statt durch Papierelektrophorese durch Säulenchromatographie an Nylon-66-Pulver isoliert wurde.

2.4 Bestimmung von adsorbierter Thioglykolsäure in Keratinfasern

A. SCHÖBERL und D. LENGERT (18) haben gefunden, daß maximale Adsorption von Thioglykolsäure an Haaren in saurer Lösung unterhalb pH 3 erfolgt. Oberhalb pH 3 nimmt die Adsorption ab.

Bei der kosmetischen Dauerwelle dürfte wegen des alkalischen Milieus nur wenig Thioglykolsäure vom Haarkeratin adsorbiert werden. Es muß aber damit gerechnet werden, daß Thioglykolat aus dem stark gequollenen Haar nicht restlos auswaschbar ist. Angaben über die Konzentration an freier Thioglykolsäure in dauergewelltem Haar nach dem Spülen, aber vor dem Fixieren, wurden in der Literatur nicht gefunden.

Eine zuverlässige Methode der Bestimmung von freier, adsorbierter Thioglykolsäure ist die Umsetzung des Haarpräparates mit FDNB. Bei der Dinitrophenylierung wurden dann außer den Thiolgruppen des Cysteins und der Thioacetylgruppen im Keratin selbstverständlich auch die im Haar adsorbierte, freie Thioglykolsäure dinitrophenyliert.

Wenn man das DNP-Haar vor der Hydrolyse extrahiert und die Konzentration an freier S-DNP-Thioglykolsäure bestimmt, gewinnt man eindeutige Zahlen für die Menge an adsorbierter Thioglykolsäure (19).

2.5 Cysteinsäureanalyse

Der Cysteinsäuregehalt in einem Keratinpräparat läßt sich nach H. ZUBER, K. ZIEGLER und H. ZAHN (20), sowie nach K. ZIEGLER (21) durch papier-elektrophoretische Isolierung dieser Sulfonsäure aus Hydrolysaten und Kolorimetrie der Ninhydrinfärbung noch in kleinsten Konzentrationen sehr genau bestimmen.

In der Wollindustrie wird Wolle beim Aufhellen, Bleichen und Chlorieren oxydiert, was am sichersten durch Bestimmung des Cysteinsäuregehaltes analytisch belegt werden kann. Daher hat sich die Cysteinsäureanalyse bei der Untersuchung von gebleichten Kammzügen und bei der Kontrolle der Antifilzausrüstung mit Oxydationsmitteln eingeführt.

Cysteinsäureanalysen von Menschenhaar sind in der Literatur nicht aufgeführt, obwohl in der Kosmetik das Bleichen von Haar mit Oxydationsmitteln wie Wasserstoffperoxyd eine große Rolle spielt. Oxydationsmittel wie Peroxyd oder Bromat werden auch bei der Fixierung von reduziertem Menschenhaar als wichtige Stufe der kalten Dauerwellung angewandt. In der vorliegenden Arbeit sollten daher Cysteinsäureanalysen an unbehandeltem, an reduziertem und fixiertem Menschenhaar ausgeführt werden.

2.6 Bestimmung von gemischtem Disulfid

A. SCHÖBERL und H. GRÄFJE (22) haben erstmalig das gemischte Disulfid aus Cystein und Thioglykolsäure in Wolle und thioglykolatbehandelten Haaren nachgewiesen.

Seit den Arbeiten von BERSIN und STEUDEL (23) wird die Reaktion von Thioglykolsäure mit Disulfidverbindungen nicht wie unter (1) dargestellt, sondern als Stufenreaktion angegeben. Der erste Schritt der Reaktion von Thioglykolsäure mit Keratincystin besteht nun darin, daß ein Merkaptan-Disulfid-austausch unter Bildung von keratingebundenem gemischtem Disulfid und Keratincystein stattfindet.



Im zweiten Schritt reagiert dann ein weiteres Molekül Thioglykolsäure mit dem keratingebundenen gemischten Disulfid zu Dithioglykolsäure und Keratincystein.



Als Summe der beiden Gleichungen ergibt sich die unter (1) angegebene Reduktion von Keratincystin durch Thioglykolsäure.

Die Bestimmung des gemischten Disulfids besteht darin, daß mit Thioglykolsäure behandeltes Keratin totalhydrolysiert wird und gemischtes Disulfid papierchromatographisch nachgewiesen wird.

Wir veränderten den papierchromatographischen Nachweis derart, daß wir ein Sprühreagenz verwendeten, das spezifisch für schwefelhaltige Aminosäuren ist und lang haltbare Chromatogramme liefert (24).

3. Ergebnisse

Die Kaltwell-Behandlung des Menschenhaares wurde mit einer 0,73-molaren ammoniakalischen Thioglykolsäurelösung vom pH 9,2 (4) 20 Minuten bei 40° C durchgeführt (vergl. experimenteller Teil). Die Konzentration der Thioglykolsäure wurde deswegen auf 0,73-molar eingestellt, weil das verwendete Haar 17,5 Gew. % Cystin enthält und sich bei einem Flottenverhältnis Haar/Lösung von 1 : 5 ein Molverhältnis zwischen Haarcystin und Merkaptan von 1 : 5 ergibt. In der Praxis der kosmetischen Anwendung der Thioglykolsäure dürfte das Flottenverhältnis zwischen 1 : 1 und 1 : 5 liegen und damit niedriger als in der vorliegenden Arbeit sein. Dafür wendet man meist eine 1-molare Thioglykolsäurelösung an, so daß sich ein Teil des Unterschiedes gegenüber den hier gewählten Bedingungen wieder aufhebt.

Nach der Einwirkung der Thioglykolsäure wurde das Haar in der im experimentellen Teil beschriebenen Weise entweder gleich für die Analysen vorbereitet oder erst nach Wasserstoffperoxydbehandlung.

3.1 Disulfid- und Thiolanalysen

Tabelle III

Disulfid- und Thiolanalysen an Humanhaar (unbehandelt, mit 0,73-molarer ammoniakalischer Thioglykolatlösung bei pH 9,2 behandelt und mit Wasserstoffperoxyd fixiert).

	unbehandeltes Haar	reduziertes Haar	reoxidiertes Haar
Summe Disulfid und Thiol in Mikroval S/g Haar (Folin-Shinohara)	1480	1502	1372
Thiol in Mikroval S/g Haar (Kurzzeithydrolyse)	20	350	65
Cystein-Thiol in Mikroval S/g Haar (FDNB-Methode)	11	585	94

Die kolorimetrische Analyse nach Folin-Shinohara erfaßt die Summe der im Hydrolysat enthaltenen Disulfide und Thiole. Wir finden bei unbehandeltem Haar 1480 Mikroäquivalente Schwefel, die 740 Mikromolen* bzw. 17,8% Cystin entsprechen, wenn man den geringen Cysteingehalt in unbehandelten Haaren vernachlässigt und annimmt, daß unbehandeltes Haar kein anderes Merkaptan und Disulfid enthält. Dieser Wert stimmt mit den Literaturangaben über den Cystingehalt von Menschenhaar überein.

* Für Cystin (Disulfid) bedeutet 1 Mikroval S = $\frac{1}{2}$ Mikromol. Für Cystein (Thiol), Thioglykolsäure (Thiol) und Cysteinsäure bedeutet 1 Mikroval S = 1 Mikromol.

Im reduzierten Haar liegen 22 Mikrovale Schwefel mehr vor. Diese Zunahme kann nur auf eine Wechselwirkung der Thioglykolsäure mit Haar zurückgeführt werden.

Das reoxydierte Haar enthält nur 1372 Mikrovale Schwefel. Bei der Einwirkung von Peroxyd wird demnach ein Teil des Haarcystins angegriffen.

In den beiden folgenden Reihen der Tabelle III sind die Ergebnisse der Thiolanalyse nach den beiden voneinander unabhängigen Methoden der Titration des Kurzzeithydrolysates bzw. der Dinitrophenylierung der intakten Haare wiedergegeben. Unbehandeltes Menschenhaar enthält demnach nur 11 bis 20 Mikroäquivalente Cystein. Diese Werte entsprechen recht gut dem durchschnittlichen Cysteingehalt von unbehandelter Wolle. In den reduzierten Haarsträngen finden wir stark erhöhte Werte für den Merkaptangehalt. Die Diskrepanz zwischen der Fluordinitrobenzol-(FDNB-)Methode und der Titrationsmethode ist erheblich und wir konnten die Ursachen hierfür noch nicht klären. Wir halten die FDNB-Methode für zuverlässiger, weil der Cysteingehalt der intakten Haare spezifisch erfaßt wird. Bezieht man unseren Wert von 585 Mikrovalen Cystein/g Haar auf den Ausgangswert von 1480 minus 11 = 1469 Mikrovalen S/g für Cystin im unbehandelten Haar, so sind nahezu 40 % des Haarschwefels in Haarcystein umgewandelt worden. Die Reduktion ist in unserem Fall demnach weiter fortgeschritten als bei den Versuchen von R. WHITMAN und M. G. ECKSTROM (7).*

In den reoxydierten Haarproben sind immer noch 94 Mikrovale Cystein/g Haar enthalten. Bei der Fixierung mit saurer Peroxydlösung wurden demnach nur etwa 84 % der gebildeten Cysteingruppen entfernt.

3.2 Thioglykolsäureanalysen

Tabelle IV

Adsorbierte, sowie durch Thioacetylierung chemisch gebundene Thioglykolsäure in reduziertem und reoxydiertem Menschenhaar.

	reduziertes Haar	reoxydiertes Haar
Freie, adsorbierte Thioglykolsäure in Mikroval/g (FDNB-Methode)	2,5	—
Eingebaute Thioglykolsäure in Mikroval/g (FDNB-Methode)	2,2	1,1

* Cystein-Analysen an dauergewellten Haarproben vor der Fixierung ergaben nach einer persönlichen Mitteilung von Frau Dr. Eckert, Hamburg, eine Reduktion von höchstens 20 % des Haarschwefels. Daher dürfen die analytischen Ergebnisse an dem von uns reduzierten Haar nicht auf die Verhältnisse der kalten Dauerwellung übertragen werden. Sie beziehen sich vielmehr nur auf die hier untersuchten und beschriebenen Haarproben.

Wie aus der ersten Reihe der Tabelle IV hervorgeht, findet man mit Fluor-dinitrobenzol 2,5 Mikrovale adsorbierte freie Thioglykolsäure im reduzierten Haarpräparat. Das fixierte Haar enthält keine adsorbierte Thioglykolsäure.

Das sorgfältig extrahierte, dinitrophenylierte, reduzierte Haar liefert nach der Totalhydrolyse 2,2 Mikrovale S-DNP-Thioglykolsäure je Gramm Haar. Diese S-DNP-Thioglykolsäure ist demnach erst bei der Hydrolyse aus dem dinitrophenylierten Haar freigesetzt worden.

A. SCHÖBERL (17) fand in thioacetylierter Wolle 4,3 bis 7,3 Mikromole eingebaute Thioglykolsäure. In unserer Arbeit wurde jedoch nicht mit reinem Thioglykolid, sondern mit handelsüblicher Thioglykolsäure umgesetzt, deren Thioglykolidgehalt wesentlich geringer ist. Unsere Versuche bedeuten den ersten Nachweis, daß bei der Umsetzung mit handelsüblicher Thioglykolsäure Thioacetylierung eintritt.

Auch in der reoxydierten Haarprobe finden sich noch 1,1 Mikrovale chemisch gebundener Thioglykolsäure. Offensichtlich hat das Oxydationsmittel nur einen Teil der Thioacetylgruppen entfernt.

3.3 Cysteinsäureanalysen

Tabelle V

Cysteinsäure in unbehandeltem, reduziertem und reoxydiertem Menschenhaar.

	unbehandeltes Haar	reduziertes Haar	reoxydiertes Haar
Cysteinsäure in Mikrovalen/g	24	30	72

Aus den Angaben der Tabelle V ergibt sich, daß bereits unbehandeltes Haar einen kleinen, aber deutlich nachweisbaren Cysteinsäuregehalt aufweist und daß Wasserstoffperoxyd keine spezifische Dehydrierung von Cystein in Cystin bewirkt. Vielmehr greift das Oxydationsmittel auch ursprüngliches oder aus Cystein rekombiniertes Haarcystin oxydativ an, mit der Folge eines erhöhten Cysteinsäuregehaltes im Totalhydrolysat.

3.4 Das gemischte Disulfid

Im reduzierten sowie reoxydierten Haarpräparat fanden wir nach Hydrolyse und Papierchromatographie den Fleck des gemischten Disulfides sehr deutlich. Auf eine quantitative Analyse wurde verzichtet.

Die Bildung des gemischten Disulfids bei der Einwirkung von Thioglykolsäure auf Keratincystin wurde bisher (23, 7, 22) ausschließlich als Merkaptoolyse des Keratincystins durch Thioglykolsäure nach Gleichung (4) formuliert. Das gemischte Disulfid wird dann bei der Totalhydrolyse, wenn auch nicht ohne Verluste, aus dem Keratinverband herausgelöst und der Analyse zugänglich gemacht.

Auf Grund der vorliegenden Arbeit ergeben sich jedoch zwei weitere Möglichkeiten für das Auftreten von gemischtem Disulfid im Totalhydrolysat reduzierter Haare. Wir haben gezeigt, daß das reduzierte Haarpräparat 2,5 Mikroval/g freie adsorbierte Thioglykolsäure enthält. Wir wissen aus unveröffentlichten Versuchen, daß sich nach Totalhydrolyse von Wolle in Gegenwart von freier Thioglykolsäure im Hydrolysat elektrophoretisch gemischtes Disulfid nachweisen läßt. Auch nicht extrahierte noch vorhandene freie Dithiodiglykolsäure, die durch Einwirkung von Luftsauerstoff aus Thioglykolsäure entsteht, reagiert während der Totalhydrolyse mit Wollcystin unter Bildung von gemischtem Disulfid (25). Freie Dithiodiglykolsäure haben wir allerdings in dieser Versuchsreihe nicht analysiert. Eine dritte Quelle für sekundär gebildetes gemischtes Disulfid sind die Thioacetylgruppen. Bei der Totalhydrolyse der Haare, welche Thioacetylgruppen enthalten, wird Thioglykolsäure freigesetzt, welche ebenfalls während der Hydrolyse im sauren Medium mit Cystin gemischtes Disulfid bilden kann (vergl. hierzu 26). Demnach ist eine quantitative Bestimmung von primär gebildetem gemischtem Disulfid nur bei solchen Präparaten sinnvoll, welche weder adsorbierte Thioglykolsäure bzw. Dithiodiglykolsäure noch Thioacetylgruppen enthalten. Da in der Praxis der Dauerwelle mit handelsüblicher Thioglykolsäure gearbeitet wird, und eine erschöpfende Extraktion nicht gelingt, haben wir darauf verzichtet, die Frage, ob und wieviel echtes primäres gemischtes Disulfid unter Praxisbedingungen bei pH 9,2 entsteht, zu klären. Die sehr geringe Zunahme der Summe des Disulfid- und Thiolgehaltes im reduzierten Haar (Tab. III) gegenüber dem Ausgangswert ist bereits ein deutlicher Hinweis, daß das gemischte Disulfid nur eine untergeordnete Rolle in der Schwefelbilanz von reduziertem Haar spielt.

3.5 Prüfung der mechanischen Eigenschaften

In Tabelle VI sind die Untersuchungsergebnisse einiger mechanischer Messungen zusammengestellt.

Tabelle VI

Haardurchmesser, Naßreißdehnung, Naßreißfestigkeit und E-Modul in unbehandeltem, reduziertem und reoxydiertem Haar.

	unbehandeltes Haar	reduziertes Haar	reoxydiertes Haar
Haardurchmesser in Mikron	64	65	66
Naßreißdehnung in ‰	68	82	74
Naßreißfestigkeit in kg/mm ²	20	13	17
E-Modul in g/den	13,5	10,9	11,1

Die Naßreißdehnung des reduzierten Haares hat gegenüber der unbehandelten Probe um 14 ‰ zugenommen, die des reoxydierten Haares um 6 ‰. Die Naßreißfestigkeit nimmt nach der ammoniakalischen Thioglykolatbehandlung um

7 kg/mm² ab und liegt nach der Fixierung noch immer 3 kg/mm² unter dem Wert der Naßreißfestigkeit in der unbehandelten Probe. Der Elastizitätsmodul gibt die Festigkeit der Faser bei 1 % Dehnung an. Bei dem Vergleich der reduzierten mit der unbehandelten Probe beträgt die Abnahme des E-Moduls mit einer statistischen Sicherheit von mehr als $S = 99\%$ 2,6 g/den; bei einem Vergleich der reoxydierten mit der unbehandelten Probe beträgt die Abnahme des E-Moduls mit einer statistischen Sicherheit von 99,9 % 2,4 g/den. Ein Vergleich der reduzierten mit der reoxydierten Probe ließ keine statistische Sicherheit zu. Diese Abweichung kann als rein zufällig betrachtet werden.

Alle diese Effekte lassen sich auf der Basis der Kenntnis über die Mechanochemie der Keratinhaare deuten (3). Naßreißdehnung, Naßreißfestigkeit und E-Modul stehen in engem Zusammenhang mit dem Erhaltungszustand der Cystinbrücken im Keratin. Da es nicht gelungen ist, die ursprüngliche Konzentration an Cystinbrücken durch die Fixierung wieder herzustellen, bleiben auch die mechanischen Eigenschaften der Haare verändert.

4. Experimenteller Teil

4.1 Haarpräparate

4.11 Reinigung von Haar

Das Menschenhaar, das uns freundlicherweise Dr. Freytag, Leiter des Spezialforschungslaboratoriums der Ondal GmbH, Darmstadt, zur Verfügung stellte, war ein ungebleichtes, chemisch nicht behandeltes Frauenhaar aus Mitteldeutschland. Es wurde bei einem Flottenverhältnis 1 : 50, 50 °C, 30 Minuten lang in einer Lösung, die in einem Liter destilliertem Wasser 5 ml Nekanil und 0,75 ml Eisessig enthielt, gewaschen. Hierauf wurde das Haar mit destilliertem Wasser gespült. Nach 30 Minuten wurde das Haar in einer gepufferten Netzmittellösung beim Flottenverhältnis 1 : 30, 40 °C, 30 Minuten lang gewaschen. Die gepufferte Lösung hatte die folgende Zusammensetzung: In einem Liter destilliertem Wasser waren 1 ml Nekanil und 24 ml Acetapuffer (272 g Natriumacetat und 83 ml Eisessig pro Liter) gelöst.

Nach der zweiten Wäsche wurde das Haar mit destilliertem Wasser dreimal je 30 Minuten lang bei Zimmertemperatur behandelt und an der Luft getrocknet. Zur Entfernung der nach der Wäsche noch verbliebenen ätherlöslichen Bestandteile wurde mit Äther 4 Stunden lang im Soxhlet bei halbstündlichem Umlauf extrahiert.

4.12 Herstellung von reduziertem Haar

5 bis 10 g gereinigtes Haar wurde in Strängen von ca. 0,5 g auf Wicklern aufgedreht. 10 g (20 Strängchen zu je 500 mg) wurden mit 50 ml 0,73-molarer Thio-glykolsäurelösung, deren pH mit konz. Ammoniak auf 9,2 eingestellt wurden, bei 40 °C 20 Minuten lang behandelt. Das Flottenverhältnis betrug 1 : 5. Die reduzierten Haare wurden mit 40 °C warmem Leitungswasser 5 Minuten lang gespült.

5 g reduziertes Haar wurden ohne Trocknung für die Darstellung von reoxydiertem Haar verwendet, 5 g wurden für die Durchführung der Analysen im Vakuumexsikkator über P_2O_5 etwa 16 Stunden lang getrocknet und unter Stickstoff aufbewahrt.

4.13 Herstellung von reoxydiertem Haar

5 g (10 Stränge zu je 500 mg) reduziertes, gespültes und nicht getrocknetes Haar wurden in 25 ml einer 2%igen Wasserstoffperoxydlösung in 5%iger Zitronensäure, deren pH mit Ammoniak auf 3 eingestellt worden war, 10 Minuten bei Zimmertemperatur oxydiert. Danach wurde mit 40° C warmem Leitungswasser 5 Minuten lang gespült und anschließend im Vakuumexsikkator über P_2O_5 getrocknet. Die Proben wurden unter Stickstoff aufbewahrt.

4.2 Analysenmethoden

Um eine gleichmäßige Probenahme der Präparate zu gewährleisten, wurden die Stränge nach einer Vorschrift von H. FREYTAG (27) in 0,5 cm lange Stücke geschnitten und gleichmäßig gemischt.

4.21 Cystinanalyse

Die Analysen wurden nach einer modifizierten Vorschrift nach T. GERTHSEN (28) durchgeführt. Da der Cystingehalt des Haares höher liegt als der der Wolle, wurde die Einwaage auf 100 bis 150 mg Haar herabgesetzt.

4.22 Cysteinanalyse

Die Cysteinbestimmungen erfolgten nach der Vorschrift von H. ZAHN, T. GERTHSEN und H. MEICHELBECK (14) mit folgenden Abweichungen: Die Proben wurden etwa 16 Stunden im Vakuumexsikkator über P_2O_5 getrocknet. Der Exsikkator wurde vor dem Evakuieren mit Stickstoff gefüllt. Die verwendete Phenylquecksilberhydroxydlösung war 10^{-3} -molar.

4.23 Darstellung von S-DNP-Thioglykolsäure als Eichsubstanz zur Berechnung der molaren Extinktion (19).

5 g Thioglykolsäure und 5,7 g Natriumbicarbonat in 200 ml Wasser wurden mit einer Lösung von 10 g FDNB in 400 ml Äthanol versetzt. Nach etwa 15 Minuten wurde mit 6-normaler Salzsäure angesäuert und über Nacht stehen gelassen.

Der Niederschlag von S-DNP-Thioglykolsäure wurde abgesaugt, mit 50 ml 1-normaler Salzsäure und 50 ml kaltem Wasser gespült und aus 1-normaler Salzsäure umkristallisiert.

Fp.: 169—170° C, Ausbeute 77 % d. Th.

4.24 Dinitrophenylierung von Haar (15)

Je 1 g von unbehandeltem, reduziertem und reoxydiertem Haar wurde in einer Pulverflasche mit einer Lösung von 1 g Natriumbicarbonat in 25 ml Wasser

übergossen. Dazu gab man eine Lösung von 1,75 g FDNB in 50 ml Alkohol und beließ den Ansatz 48 Stunden lang in einem 40° C warmen Trockenschrank. Zu Beginn der Dinitrophenylierungsreaktion wurde halbstündlich, später stündlich, geschüttelt. Das dinitrophenylierte Haar wurde abgesaugt und das Filtrat aufbewahrt. Zur Entfernung von S-DNP-Thioglykolsäure wurde das DNP-Haar mit 100 ml 0,1-normaler Salzsäure extrahiert und der Auszug zurückbehalten. Schließlich wurde das DNP-Haar mit Aceton im Soxhlet 6 Stunden lang extrahiert. Der Extrakt wurde auf 30 ml eingeeengt und ebenfalls aufbewahrt.

4.25 Bestimmung der adsorbierten Thioglykolsäure als S-DNP-Thioglykolsäure (19)

Das Filtrat des Dinitrophenylierungsansatzes und der salzsaure Auszug des DNP-Haars (vergl. 4.24) wurden im Vakuum bei 60° C eingedampft. Der Rückstand wurde in 5 ml Aceton aufgenommen und die Lösung filtriert. Das Filtrat wurde mit dem Acetonextrakt von 4.24 vereinigt und auf 100 ml aufgefüllt.

Die Bestimmung der S-DNP-Thioglykolsäure erfolgte nach der von H. STEUERLE und E. HILLE (29) für die Analyse der ätherlöslichen DNP-Aminosäuren angegebenen Methode durch Säulenchromatographie an Nylonpulver. 2 ml Lösung wurden auf die Säule aufgetragen, das Eluat wurde in Fraktionen von je 2 ml aufgefangen und die Extinktion bei 366 m μ in 10 mm Küvetten gemessen. Zur Herstellung der Eichlösung wurde die nach 4.23 synthetisierte DNP-Thioglykolsäure verwendet.

4.26 Bestimmung der Thioacetylgruppen

1 g mit Salzsäure und mit Aceton erschöpfend extrahiertes DNP-Haar (vergl. 4.24) wurde mit 50 ml 6-normaler Salzsäure bei 105° C 16 Stunden lang im Bombenrohr hydrolysiert. Das Hydrolysat wurde nach H. STEUERLE und E. HILLE (29) aufgearbeitet und auf eine Nylonpulversäule aufgetragen. Da die S-DNP-Thioglykolsäure dieselbe Wanderungsgeschwindigkeit wie DNP-Glycin hat, mußte dessen Gehalt in einer Parallelbestimmung an unbehandeltem Haar ermittelt und abgezogen werden.

4.27 Bestimmung von Haar-Cystein als S-DNP-Cystein

0,05 g DNP-Haar wurde in 20 ml 6-normaler Salzsäure 16 Stunden bei 105° C hydrolysiert. Das Hydrolysat wurde zur Abtrennung der ätherlöslichen DNP-Aminosäuren 2 Stunden mit Äther extrahiert.

Die Lösung wurde nach E. HILLE (16) aufgearbeitet und auf eine Nylonpulversäule aufgetragen. Außer S-DNP-Cystein wurden noch die in Tabelle VII angeführten DNP-Aminosäuren in unbehandeltem, reduziertem und reoxydiertem Haar gefunden.

Tabelle VII

	unbehandeltes Haar $\mu\text{Mol/g}$	reduziertes Haar $\mu\text{Mol/g}$	reoxydiertes Haar $\mu\text{Mol/g}$
N-DNP-His	20	10	10
O-DNP-Ser	24	72	42
N-DNP-Lys		113	105
O-DNP-Tyr		93	80
N-DNP-Asp	0,33	0,39	0,34
N-DNP-Glu	0,52	0,52	0,97
N-DNP-Ser	0,61	0,79	0,77
N-DNP-Thr	2,17	2,28	2,44
N-DNP-Gly	0,83		
N-DNP-Ala	0,37	0,55	0,50
N-DNP-Val	1,82	2,16	1,81

4.28 Cysteinsäureanalyse

Die Cysteinsäurebestimmung wurde nach einer Vorschrift von K. ZIEGLER (21) durchgeführt.

4.29 Nachweis von gemischtem Disulfid

Der papierchromatographische Nachweis im Totalhydrolysat wurde nach T. GERTHSEN und H. ZAHN (24) durchgeführt.

4.3 Mechanische Untersuchungen

4.31 Bestimmung der Naßreißfestigkeit und Naßreißdehnung

Durchgeführt wurde diese Bestimmung an einem Fafegraph-IV-Apparat der Firma Stein, Mönchengladbach.

Die Messung des Durchmessers wurde in der Form vorgenommen, daß die auf einen Rahmen geklebten Haare unter dem Mikroskop mit 540facher Vergrößerung bei Lufteinbettung etwa in dem Bereich gemessen wurden, in dem beim Reißversuch der Bruch zu erwarten war.

Zur Bestimmung der Naßreißdehnung betrug die Einspannlänge der Haar-faser 10 mm; das Reißen der Faser trat etwa nach einer Zeit von 10 sec ein. Die Untersuchungen wurden unter gleichen Klimabedingungen durchgeführt (65 % rel. Luftfeuchtigkeit, 20° C). Da der Durchmesser jeder zu reißenden Faser bekannt war, ergab sich außerdem die Möglichkeit zur Berechnung der Naßreißfestigkeit in kg/mm^2 .

Es wurden jeweils 20 Haare gemessen.

4.32 Bestimmung des Elastizitätsmoduls

Die Bestimmung des E-Moduls wurde an einem Instron-Tester durchgeführt. Die Einzelfasern wurden mit einer Einspannlänge von 10 mm in den Klemmen des Instron-Gerätes befestigt. Vor dem Schließen der unteren Einspannklemme wurde zur Entkräuslung der Einzelfaser eine Vorspannung von 200 mg aufgewendet. Die Prüfungsgeschwindigkeit betrug 0,05 cm/min, das entspricht einer konstanten Dehnungszunahme von 5 %/min. Die eingespannte Faser wurde um einen Betrag von ca. 1 %, also innerhalb des Hooke'schen Bereiches, gedehnt, und bei abgeschalteter Klemmenbewegung relaxieren gelassen. Danach wurde die Probe teilweise entlastet und wiederum die Klemmenbewegung abgeschaltet. Dabei zeigte die Faser eine Spannungserholung. Der Vorgang der Relaxation und Erholung wurde mit immer kleineren Lastwechseln mehrmals wiederholt, bis keine Spannungsänderung — weder Relaxation noch Erholung — bei stillstehender Klemme eintrat. Anschließend wurde die Faser kurzen zyklischen Be- und Entlastungen ausgesetzt; aus der Steigung dieser Geraden wurde der E-Modul errechnet.

5. Zusammenfassung

5.1 Unbehandeltes Menschenhaar enthält nur 11 bis 20 Mikroäquivalente Keratincystein pro g Haar. Während einer Behandlung mit ammoniakalischer Thio glykolatlösung steigt der Mercaptangehalt auf 350 Mikroäquivalente (Titrationmethode) oder 585 Mikroäquivalente (FDNB-Methode) an. Es sind demnach etwa 40 % des Cystinschwefels in Cystein umgewandelt worden. In der reoxydierten Haarprobe wurden noch 94 Mikroäquivalente Cystein pro g Haar gefunden, das bedeutet, daß bei der Fixierung mit saurer Peroxydlösung nur etwa 84 % der gebildeten Cysteingruppen entfernt werden.

Es war also nicht möglich, den Cysteingehalt des reduzierten Haares durch Fixieren mit Wasserstoffperoxyd wieder auf den Ausgangswert zurückzuführen.

5.2 Der Cysteinsäuregehalt des reduzierten Haares nimmt nach der Fixierung um 42 Mikroäquivalente pro g Haar zu; es wird also durch das Oxydationsmittel keine spezifische Dehydrierung von Keratincystein in Keratincystin bewirkt, vielmehr greift das Oxydationsmittel auch ursprüngliches oder aus Cystein rekombiniertes Haarcystin oxydativ an.

5.3 Während der Dauerwellung werden vom Haar 2,5 Mikroäquivalente Thioglykolsäure pro g Haar adsorbiert, während 2,2 Mikroäquivalente Thioglykolsäure durch Thioacetylierung chemisch gebunden werden. Primär gebildetes, gemischtes Disulfid spielt bei der Dauerwelle eine untergeordnete Rolle.

5.4 Die ursprüngliche Formulierung der Einwirkung von Thioglykolsäure auf Keratincystin (siehe Gleichung 1) als eine einfache Reduktion in der Arbeit von GODDARD und MICHAELIS (2) erklärt summarisch unsere Analyseergebnisse befriedigend.

Danksagung

Wir danken dem Internationalen Wollsekretariat, London und Düsseldorf, dem Verband der Chemischen Industrie, Düsseldorf, und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Dr. Ziegler danken wir für die Hilfe bei den Cysteinsäureanalysen, Herrn Dr. Blankenburg für die Bestimmung des E-Moduls, Herrn Dr. Siepmann für die FDNP-Analysen sowie Fräulein Herzog für die Mithilfe bei der Durchführung der Versuche.

LITERATUR

- (1) Speakmann, J. B., Brit. Pat. 453, 700.
- (2) Goddard, D. R., Michaelis, L., *J. biol. Chem.*, **106**, 605 (1934).
- (3) Patterson, W. J., Geiger, W. B., Mizell, L. R., Harris, M., *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **27**, 89—103 (1941).
- (4) McDonough, E. G., *Deutsches Pat.* 948, 186.
- (5) Schöberl, A., *Die Umschau*, **51**, 633 (1951).
- (6) Schöberl, A., *Die Umschau*, **52**, 59 (1952).
- (7) Whitman, R., Eckstrom, M. G., *Drug and Cosmetic Industry*, **76**, 174 (1955).
- (8) Schöberl, A., *Naturwissenschaften*, **40**, 390 (1953).
- (9) Zahn, H., *Melliand Textilber.*, **42**, 421 (1961).
- (10) Folin, O., Looney, J. M., *J. biol. Chem.*, **51**, 421 (1922).
- (11) Shinohara, K., *J. biol. Chem.*, **112**, 671, 683 (1936).
- (12) Schöberl, A., Rambacher P., *Biochem. Z.*, **295**, 377 (1938).
- (13) Schöberl, A., *Textil-Praxis*, **14**, 701 (1959).
- (14) Zahn, H., Gerthsen, T., Meichelbeck, H., *Melliand Textilber.*, **43**, 1179 (1962).
- (15) Zuber, H., Traumann, K., Zahn, H., *Z. Naturf.*, **10b**, 457 (1955).
- (16) Hille, E., *Biochem. Z.*, **333**, 269 (1960).
- (17) Schöberl, A., Wagner, D., *Textil-Praxis*, **15**, 948 (1960).
- (18) Schöberl, A., Lengert, D., *Dtsch. tierärztl. Wschr.*, **67**, 590, (1960).
- (19) Siepmann, E., unveröffentlichte Versuche.
- (20) Zuber, H., Ziegler, K., Zahn, H., *Z. Naturf.*, **12b**, 531 (1957).
- (21) Ziegler, K., *Z. ges. Textilind.*, **63**, 117 (1961).
- (22) Schöberl, A., Gräffe, H., *Fette, Seife einschl. Anstrichmittel*, **60**, 1057 (1958).
- (23) Bersin, Th., Steudel, J., *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, **71**, 1015, (1938).
- (24) Gerthsen, T., Zahn, H., *Melliand Textilber.*, **41**, 757 (1960).
- (25) Gerthsen, T., Zahn, H., *Angew. Chem.*, **71**, 705 (1959).
- (26) White, F. H., Sandoval, A., *Biochemistry*, **1**, 938 (1962).
- (27) Freytag, H., *Parf. u. Kosmet.*, **10** (1960).
- (28) Gerthsen, T., *Techn. Komitee der intern. Wollvereinigung*, Oslo 1962, Rapp. Nr. 12.
- (29) Steuerle, H., Hille, E., *Biochem. Z.*, **331**, 220 (1959).

WIRKSAMKEIT VON UV-ABSORBERN UND HANDELSÜBLICHER SONNENSCHUTZMITTEL

Prof. Dr. RUDOLF SCHULZE*

Nach einem Vortrag, gehalten am 10. Mai 1963 in Wiesbaden

The transmittance for UV-A and UV-B radiation of sunscreen preparations is given. The activity of solar radiation responsible for erythema is estimated. Biological testing of sunscreen products and the principles of efficiency of radiation are discussed.

Dieses Referat ist eine Fortsetzung meines Berichts „Einige Versuche und Bemerkungen zum Problem der handelsüblichen Lichtschutzmittel“ (9). Das Wort *Wirksamkeit* in der Themastellung ist als Zurückhaltung biologisch unerwünschter Ultraviolettstrahlung zu definieren. Biologisch unerwünscht ist im vorliegenden Falle UV-Strahlung dann, wenn sie am Menschen pathologische Lichtreaktionen oder Sonnenbrand auslöst.

Die pathologischen Lichtreaktionen der Haut werden vorzugsweise durch langwellige UV-Strahlung (UV-A) ausgelöst, der Sonnenbrand durch mittelwellige UV-Strahlung (UV-B).

1. *Lichtschutz im UV-A*

WISKEMANN und HEISSEN (1) stellten 1962 die bisherigen Erfahrungen über die pathologischen Lichtreaktionen zusammen: diese Darstellung ist besonders wertvoll, weil WISKEMANN auf Grund seiner umfangreichen Untersuchungen mit wassergekühlten Hochleistungs-Xenonlampen der Firma Osram über besondere Erfahrungen der biologischen Wirkung der UV-A-Strahlung verfügt. Bei Kranken mit akuten und chronisch polymorphen Lichtexanthenen führte die UV-A-Strahlung in jedem Einzelfall zu einer entzündlichen Reaktion, die UV-B-Strahlung dagegen selten. Bei der exogenen Photosensibilisierung ist UV-A in ähnlicher Weise bevorzugt wirksam (2, 3, 4, 5, 6).

Obwohl die Zahl solcher Kranken relativ sehr niedrig liegt, benötigt der Arzt für sie ein Lichtschutzmittel. An dieses sind folgende Forderungen zu stellen:

hohe Absorption im UV-A
ausreichende Absorption im UV-B
Farblosigkeit
Durchsichtigkeit

(die beiden letzten Forderungen werden aus kosmetischen Gründen erhoben).

* Direktor des Meteorologischen Observatoriums Hamburg, D. W. D., Hamburg 13, Moorweidenstraße 14.

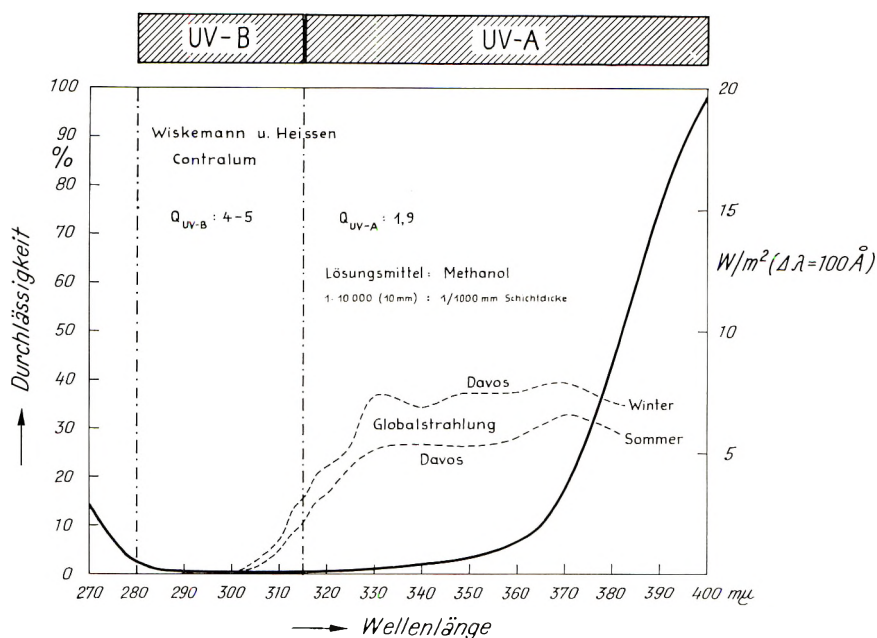


Abb. 1:

Optische Durchlässigkeit des Contralums nach Wiskemann und Heissen (1) für $1/1000$ mm Schichtdicke auf der Haut; gemessen 1 : 10 000 (10 mm) in Methanol. Rechts: Bestrahlungsstärke der Globalstrahlung im UV für 60° Sonnenhöhe nach Messungen von BENER (10) in Davos; Watt pro Quadratmeter bei $\Delta\lambda = 100^\circ \text{ \AA}$, horizontale Empfangsfläche.

Hohe Absorption im UV-A ist z. B. mit Hilfe von Benzophenonen (7, 8) zu erreichen; auch WISKEMANN und HEISSEN (1) wählten sie, und zwar in einer Zubereitung, wie sie den Farben, Lacken und Kunststoffen zum Schutz vor Zerstrahlung durch das UV-A der Sonnenstrahlung beigemischt werden. Ihr Lichtschutzmittel enthält 8 % des Uvistat[®] der Firma Ward Blenkinsop & Co., London. Zur Erzielung einer ausreichenden Absorption im UV-B wählten sie ein o-Aminobenzoesäurederivat in 10 %iger Konzentration. Abb. 1 bringt die Durchlässigkeitskurve der W/O-Emulsion, die die Bezeichnung Contralum[®] führt. Der Kurvenzug gilt für eine 1 : 10 000-Methanol-Lösung, gemessen in einer 10 mm Küvette; dies entspricht einer Schichtdicke von $1/1000$ mm auf der menschlichen Haut. Man erkennt, daß es gelang, eine hohe Absorption im UV-A zu erreichen. Der biologische Test mittels 3.4-Benzfluoranthren als Photosensibilisator führte zu Lichtschutzfaktoren $Q \sim 1.9$ für UV-A. Im UV-B lagen die Lichtschutzfaktoren Q — Quotienten der Erythemschwellenzeiten benachbarter Hautfelder mit und ohne Lichtschutzmittel nach SCHULZE (9) — zwischen 4 und 5*.

* Lichtquellen für UV-A: Osram-Xenon-Hochdrucklampe XBF 6000 (320—420 mμ); für UV-B: Osram-Ultra-Vitalux (280—313 mμ).

Auch die Erprobung in der ärztlichen Praxis bestätigte die Güte dieses „Medikaments“. Das Contralum[®] wurde als vielversprechendes Beispiel für UV-A-Lichtschutzmittel angeführt. — Die zukünftige Forschung auf dem Gebiete des UV-A-Lichtschutzes wird nach Substanzen für Lichtschutzmittel suchen mit stärkerer Absorption im UV-A (zwecks Erhöhung von Q_{UV-A} über 3) und mit steilerer Absorptionskante bei 380 m μ (zur Vermeidung einer gelblichen Tönung).

2. Schutz im UV-B

Neben den eben behandelten UV-A-Lichtschutzmitteln für Lichtkranke unter ärztlicher Betreuung nehmen die UV-B-Lichtschutzmittel einen breiteren Raum ein, weil sie dem Gesunden dienen sollen, um sein Sonnenbad zeitlich zu verlängern (auch die Wanderung auf Skiern im Gebirge), ohne den Genuß an UV-A zu verringern. (Wunsch nach direkter Pigmentierung durch UV-A; Aktivierung hauteigener Fermente und Vitamine nach WELS; Produktion von Acetylcholin zur Verbesserung der Abwehrlage und Erzielung einer Sparlage.)

Diese Lichtschutzmittel nennen wir handelsübliche Lichtschutzmittel; sie sollen also lediglich im UV-B absorbieren und im UV-A optisch nahezu durchlässig sein. Für ihre Auswahl sind neben Verträglichkeit, kosmetischer Aufbereitung und Preis die Forderungen an ihre physikalischen Eigenschaften wissenswert, besonders die Frage, an welcher Stelle im Spektrum das Maximum der Absorption (Minimum der Durchlässigkeit) liegen soll.

2.1. Physikalische Messungen des UV-Sonnenlichts

Ein besonderes wissenschaftliches Ergebnis hierzu stellt der Abschluß der Davoser Meßreihe für den kurzwelligen Bereich der Sonnenstrahlung dar (10). Gemessen wurde mit der von Hamburg für die Geophysik propagierten Larché-Kugel, die sämtliche auf die horizontale Fläche auffallende Sonnen- und Himmelsstrahlung automatisch mit dem Cosinus des Einfallwinkels multipliziert*. Das Meßergebnis ist also cosinuszerecht (Erfüllung des Lambertschen Cosinusesgesetzes) und somit proportional zur biologischen Wirkung der Sonnenstrahlung für horizontal gelagerte Hautpartien. Deshalb hat es für unsere Betrachtung besondere Bedeutung. Die aus der Larché-Kugel austretende Strahlung passierte einen Quarzmonochromator; registriert wurde von 297,5 m μ bis 380 m μ . Tab. I und Abb. 2 bringen das Ergebnis, getrennt für Sommer und Winter; die Zahlenwerte sind Mittelwerte und gelten für eine Ozonschicht von 2,5 mm.

Man kann versuchen, die Davoser Werte mit der Erythemkurve der CIE (1935) zu multiplizieren und so zu einer Wirkungskurve der natürlichen Sonnen-

* Gemessen wurde also die „Globalstrahlung“ oder „total radiation“. Literatur zur Larché-Kugel s. (9, 11, 12, 13).

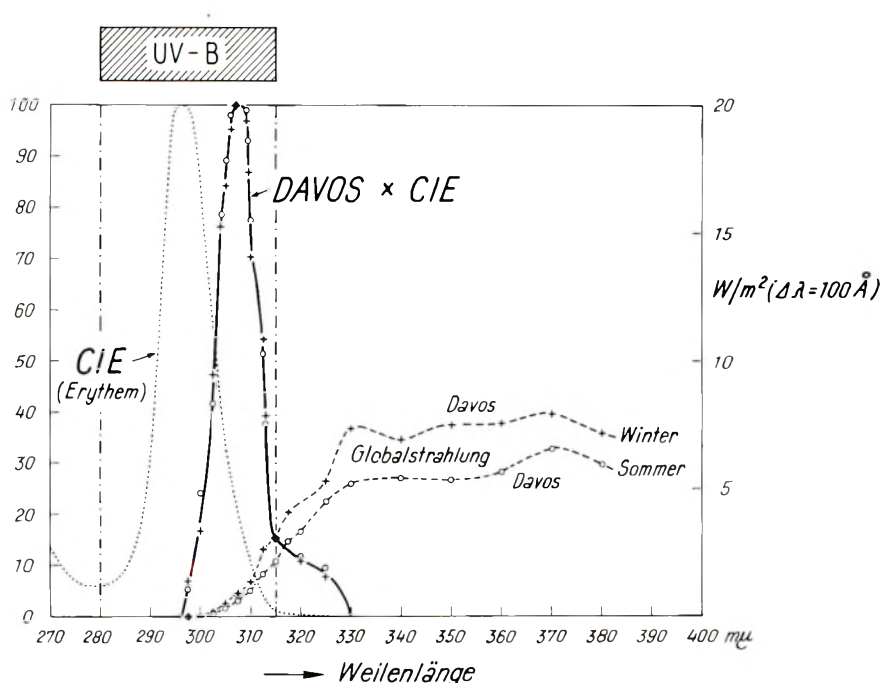


Abb. 2:

Links: Relative Erythemwirksamkeit der UV-Strahlung (CIE-1935; für 296,7 m μ normiert auf 100). Rechts: Bestrahlungsstärke der Globalstrahlung in Davos (s. Abb. 1). Mitte: Erythemwirkungskurve der Globalstrahlung (für 307 m μ normiert auf 100).

strahlung (hier Globalstrahlung) zu gelangen*. Tab. I und Abb. 2 bringen auch dieses Ergebnis. Das Maximum der Erythemwirksamkeit der Globalstrahlung liegt für die Sommer- wie auch für die Winterwerte bei 307 m μ (3070 Å), wie es schon oft vermutet wurde.

2.2. Berechnung des UV-Sonnenlichts

Man kann dieses Ergebnis auch theoretisch überprüfen. Der Autor (14, 15) entwickelte vor einigen Jahren eine Formel zur Berechnung der Globalstrahlung ($S + H$) unter Berücksichtigung der Streu- und Absorptionseffekte der Sonnenstrahlung in der Atmosphäre; sie hat sich bewährt und lautet:

$$S + H = 0,5 S_0 \left(q_a^m + q_s^{mT} \right) \quad (1)$$

worin $S_0 (= I_0 \cos z)$ die auf der horizontalen Empfangsfläche wirksame Sonnenstrahlung außerhalb der Atmosphäre ist; m berücksichtigt die Länge des

* Erythemkurve der CIE: relative Erythemwirksamkeit verschiedener Wellenlängen der UV-Strahlung, empfohlen 1935 von der Commission Internationale De L'Eclairage (CIE).

optischen Weges der Sonnenstrahlung durch die Atmosphäre, T ist der Linkesche Trübungsfaktor, q_a und q_s sind abgekürzte Schreibweisen der Produkte der e -Funktion für die verschiedenen Absorptions- und Streuglieder.

Wellen- länge $m\mu$	UV-Globalstrahlung in Davos (10)		Relative Erythem- wirksamkeit CIE (1935)	Globalstrahlung mal Erythem (CIE) (307 $m\mu$: 100)	
	Sommer W/m^2 (100 ÅE)	Winter		Sommer	Winter
297,5	0,0077	0,0145	0,99	5,4	7
300	0,041	0,0415	0,83	24	17
302,5	0,110	0,185	0,53	42	47
305	0,378	0,520	0,33	89	84
307,5	0,630	0,940	0,22	99	99
310	0,990	1,32	0,11	78	70
312,5	1,67	2,60	0,043	52	54
315	2,13	3,15	0,01	15	15
317,5	2,93	4,10	0,007	14	14
320	3,30	4,45	0,005	12	11
325	4,50	5,25	0,003	9,6	7,6
330	5,20	7,40	0	0	0
340	5,38	6,95	—	—	—
350	5,35	7,50	—	—	—
360	5,63	7,55	—	—	—
370	6,55	7,95	—	—	—
380	5,94	7,20	—	—	—

Tabelle I

Meßergebnisse der Globalstrahlung über Davos nach BENER (10); mittlere Erythemwirksamkeit der CIE (1935); Produkt aus Davoser Meßwerten und CIE-Erythemkurve (gleich Wirkkurve der Sonne). Sonnenhöhe: 60° .

Man kann diese Gleichung umformen in

$$S + H = 0,5 S_o q_a^m \left(1 + q_s^m \cdot q_d^m \right) \quad (2)$$

worin q_s die Streuung an den Molekülen und q_d die Streuung am Aerosol beschreibt. Vernachlässigt man q_d im Gebiete der UV-Strahlung, so kann man $(S + H)$ in einfacher Weise durch Multiplikation der Globalstrahlung nach Streuung an den Molekülen und der Absorption im Ozon erhalten.

Die Globalstrahlung nach Streuung an den Molekülen kann man entweder nach obiger Formel berechnen oder den Tabellen von DEIRMENDJIAN und SEKERA (16) entnehmen, die einen theoretischen Ansatz von CHANDRASEKHAR (17) mit Hilfe elektronischer Rechenmaschinen auswerteten. Die Tab. II bringt die Zahlenwerte nach obiger Formel (2) sowie nach DEIRMEND-

Wellenlänge m μ	n. Formel 2 W/m ² (100 Å)	n. Deirm. u. Sek. W/m ² (100°)	Δ
300	2,68	2,59	3,2 0/0
400	13,09	13,06	0,23 0/0
500	19,36	19,36	0,0 0/0
600	18,34	18,34	0,0 0/0
700	14,56	14,56	0,0 0/0
800	11,42	11,42	0,0 0/0
900	9,36	9,36	0,0 0/0
1000	7,65	7,65	0,0 0/0
1500	2,98	2,98	0,0 0/0
2000	1,19	1,19	0,0 0/0

Tabelle II

Spektrale Verteilung der Globalstrahlung nach Streuung an den Molekülen der Atmosphäre in Watt/m² für $\Delta\lambda = 100 \text{ Å}$; berechnet nach Formel 2 sowie nach CHANDRASEKHAR von DEIRMENDJIAN und SEKERA (16). Unten die Unterschiede beider Rechenmethoden.

Wellenlänge m μ	Globalstrahlung (berechnet) W/m ² (100 ÅE)	Relative Erythem- wirksamkeit CIE (1935)	Globalstrahlung mal Erythem (CIE) (308 m μ : 100)
300	0,14	0,83	51
302	0,26	0,56	65
304	0,45	0,41	83
306	0,71	0,29	92
307	0,88	0,24	97
308	1,06	0,20	100
309	1,24	0,15	86
310	1,45	0,11	72
313	2,02	0,03	27
315	2,38	0,01	11
320	3,33	0,005	8
325	4,31	0,003	6
330	4,98	0	0

Tabelle III

Globalstrahlung nach Streuung an den Molekülen sowie nach Absorption am Ozon in Watt/m² für $\Delta\lambda = 10 \text{ Å}$ berechnet; relative Erythemwirksamkeit der UV-Strahlung nach CIE (1935) und Produkt Globalstrahlung mal Erythemwirksamkeit, normiert auf Maximum gleich 100 (gleich Wirkkurve der Sonne). Sonnenhöhe: 60°.

JIAN und SEKERA für die Globalstrahlung nach Streuung an den Molekülen. Die Tab. III gibt das Endergebnis der zu erwartenden Globalstrahlung im UV unter Berücksichtigung der Streuung an den Molekülen (Deirm. + Sekera) sowie der Absorption im Ozon der Atmosphäre (2,5 mm-Ozon). Die Davoser Meßergebnisse werden also durch die Theorie hinreichend bestätigt. Multipliziert man diese Werte wiederum mit der Erythemkurve der CIE, um zu einer Wirkungskurve der Globalstrahlung zu gelangen, so erhält man die in Tab. III ebenfalls verzeichneten Werte. Das Maximum liegt bei 308 m μ ; der übrige Verlauf ähnelt dem Ergebnis der Tab. I. Wir sind also berechtigt, die Davoser Werte unseren weiteren Überlegungen zugrunde zu legen. Die Aussage lautet: Die handelsüblichen Lichtschutzmittel sollten im Spektralgebiet zwischen 305 m μ und 310 m μ bevorzugt absorbieren (oder: das Minimum ihrer optischen Durchlässigkeit sollte zwischen 305 m μ und 310 m μ liegen).

2.3. *Optische Durchlässigkeit handelsüblicher Lichtschutzmittel*

Wir untersuchten deshalb eine Vielzahl handelsüblicher Lichtschutzmittel auf die Lage ihres Durchlässigkeitsminimums im UV-Spektrum, u. a. aus den USA 41 Lichtschutzmittel, aus Deutschland 21.

Lichtschutz- mittel Nr.	Durchlässigkeit Minimum		Lichtschutz- mittel Nr.	Durchlässigkeit Minimum	
	m μ	%		m μ	%
38	276	2,9	29	305	4,0
7	280	3,6	2	306	0,3
34	282	4,0	13	306	9,0
14	283	3,6	9	307	0,1
15	283	10,2	26	307	10,9
27	283	11,6	41	307	19,3
11	295	4,8	17	308	19,3
1	296	7,3	22	308	7,3
12	296	1,4	21	309	7,3
28	296	0,8	23	309	1,7
39	296	3,6	3	310	3,5
40	296	1,2	8	310	12,6
4	300	1,2	10	310	0,1
32	302	1,7	18	310	2,0
37	303	5,8	19	310	10,9
31	305	18,5	20	310	4,0

Tabelle IV

Optische Durchlässigkeit amerikanischer Lichtschutzmittel, gemessen in Verdünnungen 50 mgr/100 ml und 10 mm Küvette, umgerechnet auf $1/100$ -mm-Schichtdicke auf der Haut; Lage des Minimums der Durchlässigkeit, daneben die prozentuale Durchlässigkeit.

Die Tabellen IV und V zeigen, daß in beiden Ländern etwa ein Drittel der Lichtschutzmittel die obige Bedingung nach der Lage für das Minimum der optischen Durchlässigkeit nicht erfüllt; sie absorbieren bevorzugt in kurzwelligen Spektralgebieten, die die Sonne dem Menschen nicht zustrahlt.

Die Angabe der Prozente in Tab. IV bezieht sich auf die optische Durchlässigkeit im Minimum für eine $\frac{1}{100}$ mm Schicht des Lichtschutzmittels auf der Haut. Hierzu wurden die Lichtschutzmittel aus USA im Verhältnis 5 : 10 000 gelöst und in 10 mm Küvetten optisch untersucht. Mit Hilfe der so gewonnenen ϵ -Werte wurde auf $\frac{1}{100}$ mm Schichtdicke der ungelösten Lichtschutzmittel umgerechnet.

Für die Lichtschutzmittel aus Deutschland gilt folgendes:

a) jedes Lichtschutzmittel wurde in einem Gemisch Tetrachlorkohlenstoff und Äthanol (1 : 3) gelöst. Sowohl Lichtschutzmittel wie Lösungsmittel wurden gewogen; gewählt wurden folgende zwei Konzentrationen: 350 mg/1000 g und 550 mg/1000 g; (in Einzelfällen 70 mg/1000 g; 110 mg/1000 g und 450 mg/1000 g).

b) Diese Lösungen wurden in 10 mm-Quarzküvetten mit dem Perkin-Elmer zwischen 250 m μ und 370 m μ ausgemessen,

c) aus den erhaltenen ϵ -Werten wurde die optische Durchlässigkeit für eine Lichtschutzmittelschicht von $\frac{1}{100}$ mm Stärke für das Minimum der Durchlässigkeit sowie für 310 m μ berechnet; der Buchstabe bezeichnet die Herstellerfirma. Das Minimum der Durchlässigkeit liegt nach Tab. V z. B. für

die Lichtschutzmittel der Firma D bei 287 m μ ,

die Lichtschutzmittel der Firmen B und F bei 293 m μ ,

die Lichtschutzmittel der Firmen G und K bei 304 bzw. 303 m μ

und die der anderen Firmen bei 307 m μ und höher.

d) Auch die kritische Schichtdicke nach MASCH (18) wurde aus ϵ berechnet. Die Angabe des dekadischen Extinktionskoeffizienten ϵ sowie die durch das Lichtschutzmittel hindurchtretenden Prozente der auffallenden Strahlung kennzeichnen in Tab. V die optische Durchlässigkeit im Minimum. Für ϵ sind Werte zwischen 0,55 bis 7,92 zu finden, für die Prozentwerte millionstel % bis 28 %. Zur Prüfung des Schutzes bei 310 m μ gibt Tab. V noch die Durchlässigkeitswerte für diese Wellenlänge, als Maß für die Steilheit der optischen Flanke wird der Quotient der Prozentwerte 310 m μ /Minimum angegeben. Man findet Werte zwischen 1,0 und 40.

Eine gute Maßzahl für das optische Verhalten eines Lichtschutzmittels ist die kritische Schichtdicke nach MASCH (18); sie gibt an, wie stark das Lichtschutzmittel aufgetragen werden müßte, um 90 % der Strahlung zu absorbieren*.

* Als Beispiel: die Zahl 6,0 bedeutet eine Schichtdicke des Lichtschutzmittels von 0,006 mm auf der Haut oder 6 μ krit. Schichtdicke.

Tab. V bringt auch diese kritische Schichtdicke, wieder für das Minimum der Durchlässigkeit sowie für 310 m μ Wellenlänge (nur die letzteren sind interessant). Bei einigen Lichtschutzmitteln würden Schichtdicken von 1 μ bis 2 μ genügen (A 3, C 3, G 1), bei anderen würden 10 μ bis 20 μ benötigt (B 1, D 1, D 2, K).

	optische Durchlässigkeit				Krit. Schichtdicke		
	Min. m μ	ϵ Min.	% (Minimum)	% (310 m μ)	310/ Min.	in μ (Min.)	(310 m μ)
A 1	309	1,66	2,2	2,2	1,0	6,0	6,0
A 2	303	2,51	0,31	0,56	1,8	4,0	4,4
A 3	314	5,82	0,00015	0,00025	1,7	1,7	1,8
A 4	314	1,88	1,3	1,4	1,1	5,3	5,4
B 1	293	0,98	10	22	2,1	10,2	15,1
C 1	308	4,08	0,0083	0,016	1,9	2,5	2,6
C 2	308	2,59	0,26	0,31	1,2	3,9	4,0
C 3	308	7,92	0,0000012	0,0000015	1,2	1,3	1,3
D 1	287	2,38	0,42	17	40,5	4,0	12,8
D 2	287	1,93	1,2	10	8,3	5,2	10,0
E 1	313	1,59	2,6	2,7	1,1	6,3	6,4
E 2	313	1,39	4,0	4,1	1,0	7,2	7,2
E 3	313	1,67	2,1	2,2	1,0	6,0	6,0
F 1	293	2,55	0,28	2,2	7,9	3,9	6,1
F 2	293	2,48	0,33	2,2	6,7	4,0	6,1
G 1	304	6,21	0,000062	0,00020	3,2	1,6	1,8
G 2	304	3,63	0,023	0,10	4,4	2,7	3,3
H	312	2,16	0,70	0,72	1,0	4,6	4,7
J	307	1,83	1,5	1,6	1,1	5,5	5,5
K	303	0,55	28	32	1,1	18,3	20,2

Tabelle V

Handelsübliche Lichtschutzmittel verschiedener Herstellerfirmen: Minimum der optischen Durchlässigkeit (gleich Maximum der Absorption); Prozentuale Durchlässigkeit für das Minimum sowie für 310 m μ Wellenlänge bei 1 : 1000-Lösung und 10 mm Küvette (= $\frac{1}{100}$ mm Schichtdicke auf der Haut); kritische Schichtdicke in $\frac{1}{1000}$ mm nach MASCH (14).

Tab. V enthält nur Werte für das Minimum der Durchlässigkeit sowie für 310 m μ Wellenlänge. Weitere Angaben können den Abbildungen 3, 4 und 5 entnommen werden, sie bringen die Durchlässigkeitskurven in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

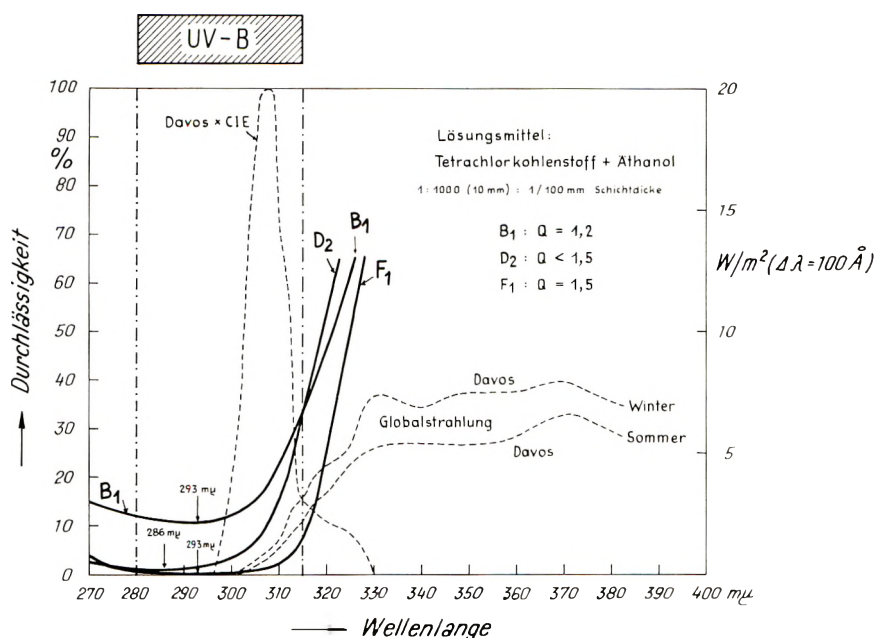


Abb. 3:

Optische Durchlässigkeit von Lichtschutzmitteln der Firmen B, D und F $1/100$ mm Schichtdicke auf der Haut; gemessen in Tetrachlorkohlenstoff und Äthanol (1:3). Rechts oben: Biologisch bestimmte Lichtschutzfaktoren Q nach Schulze (9). Gestrichelte Kurven: Erythemwirkungskurve der Sonne (Davos x CIE, s. Abb. 2) und Globalstrahlung in Davos (s. Abb. 1).

In Abb. 3 wurden die Kurven derjenigen Lichtschutzmittel zusammengefaßt, deren optisches Minimum bei Wellenlängen liegt, die in der natürlichen Sonnenstrahlung nicht mehr zu finden sind. Um dies zu verdeutlichen, wurden jeweils die Erythem-Wirkungskurve der Globalstrahlung sowie die Davoser Meßwerte für die Globalstrahlung mit eingezeichnet. — Die Kurven gelten für $1/100$ mm Schichtdicke des handelsüblichen Lichtschutzmittels auf der menschlichen Haut.

Die Abb. 4 gibt die optische Durchlässigkeit einiger Lichtschutzmittel der Firma C wieder, unten für $1/100$ mm Schichtdicke, darüber für $1/1000$ mm, um den Kurvenverlauf deutlicher heraustreten zu lassen. Die Lage des Minimums erfüllt genau unsere Forderung und läßt erkennen, daß die Firma C in ihren Lichtschutzmitteln jeweils die gleiche UV-absorbierende Substanz anwendet. Lediglich die Konzentration wird verschieden gewählt; meist liegt sie höher als vielleicht benötigt.

Als Beispiele wohldurchdachter, moderner Lichtschutzmittel, sowohl hinsichtlich der Lage des optischen Minimums wie der Konzentration werden die handelsüblichen Präparate der Firma E in Abb. 5 gebracht (im Vergleich des wohl am

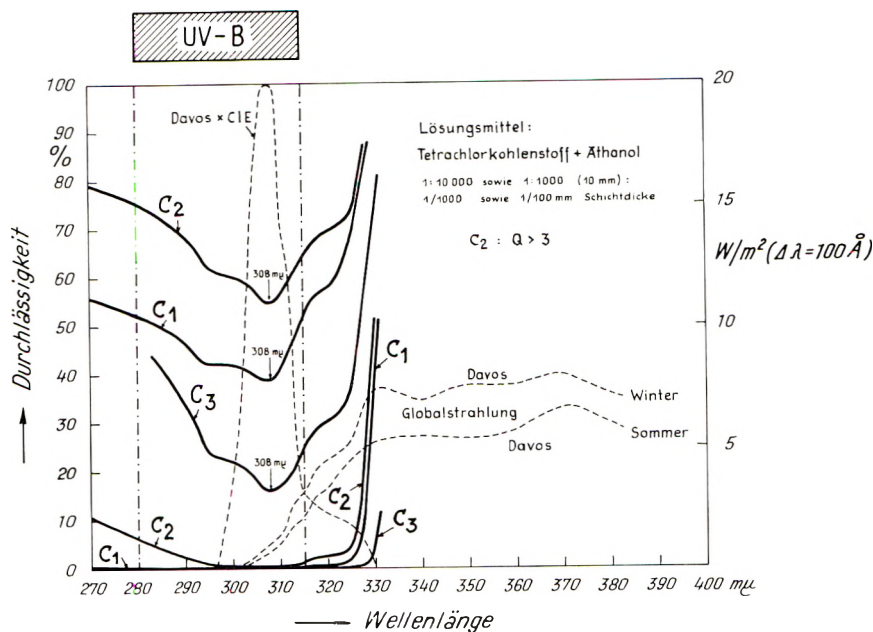


Abb. 4:

Optische Durchlässigkeit einiger Lichtschutzmittel der Firma C, oben: für $1/1000$ mm Schichtdicke auf der Haut. Sonstige Angaben wie in Abb. 3.

wenigsten durchdachten Lichtschutzmittels der Firma K). Die Firma E verwendet wiederum jeweils die gleiche Lichtschutzmittelsubstanz, E 1 und E 2 als Lotion, E 3 als Öl. Die Verschiebung des optischen Minimums nach $313 m\mu$ geschah wahrscheinlich wegen des langwelligen Ausläufers der CIE-Erythemkurve (s. Abb. 2).

2.4. Biologische Untersuchung handelsüblicher Lichtschutzmittel

Die eben behandelten physikalischen Daten geben noch keine Aussage, wie sich das Lichtschutzmittel in der praktischen Anwendung, am Badestrand oder während des Skilaufens, bewährt; der biologische Test ist unerlässlich; die spektralen Daten: Lage und Stärke der Absorption sowie die kritische Schichtdicke dienen dem Hersteller meist nur zur Auswahl der Lichtschutzmittel-Substanz und zur Festlegung der Konzentration.

Für die Ausführung des biologischen Tests, der eigentlichen Gütebewertung des Lichtschutzmittels, ist die Beachtung folgender biologischer Phänomene unerlässlich. Legt man einen Patienten horizontal in die Sonne und bestrahlt einige seiner Hautpartien verschieden lange, so beobachtet man im Sommer mittags meist an den etwa 10 Minuten exponierten Stellen eine Bräunung, die sich mit

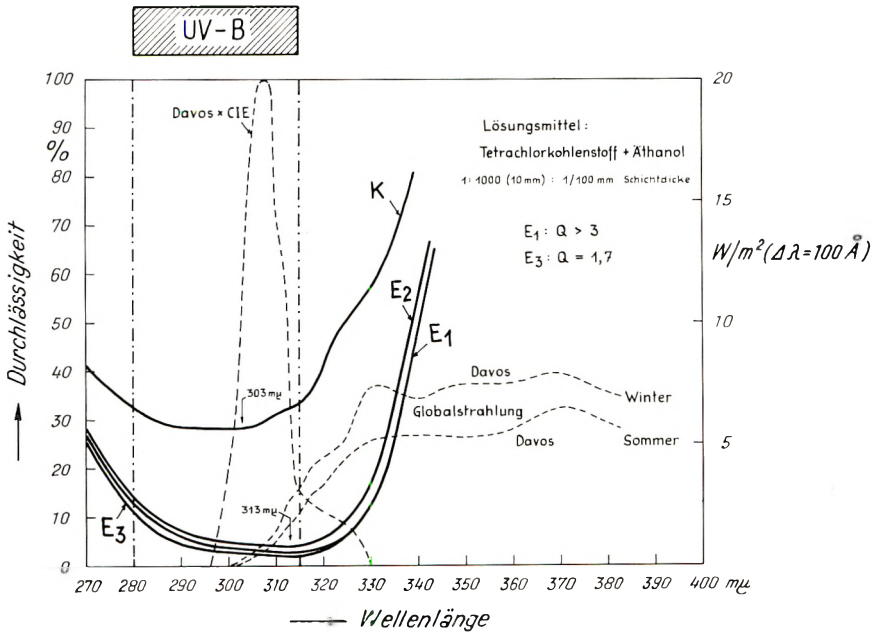


Abb. 5:

Optische Durchlässigkeit einiger Lichtschutzmittel der Firma E für $1/100$ mm Schichtdicke auf der Haut — als Beispiel eines modernen Lichtschutzmittels. Darüber die Durchlässigkeit eines wenig durchdachten Lichtschutzmittels (Fa. K) für $1/100$ mm Schichtdicke. Sonstige Angaben wie Abb. 3.

dem Glasspatel nicht wegdrücken läßt. Wir wissen, daß es sich um die direkte Pigmentierung handelt, die durch die Einwirkung der langwelligen UV-Strahlung der Sonne, des UV-A, entsteht. Mindestens 40 Minuten müssen die Hautpartien der Sonne ausgesetzt gewesen sein, um den Sonnenbrand, das erythema solare, finden zu können. Es ist unter dem Glasspatel wegdrückbar und beruht auf einer Zellschädigung durch UV-B; außerdem ist es eine Sekundärreaktion und benötigt deshalb zu seiner Ausbildung mehrere Stunden, während die direkte Pigmentierung sofort im Zuge der Sonneneinwirkung entsteht. Dies sollte bei biologischen Gütebewertungen ausgenutzt werden: man protokolliert sofort im Anschluß an das Sonnenbad die verfärbten Hautstellen; den Sonnenbrand lese man nach 24 Stunden ab. So wird eine Verwechslung von direkter Pigmentierung und Erythem vermieden.

Weiterhin ist zu beachten, daß nur zwei Drittel der Menschen in der beschriebenen Weise mit direkter Pigmentierung und Erythem auf ein Sonnenbad antworten, man bezeichnet sie mit Typ (E + P). Etwa 13 % erhalten lediglich ein Erythem (Typ E), 20 % eine direkte Pigmentierung (Typ P)*. Geeignet für

* S. Verfasser (19).

einen biologischen Test ist ausschließlich Typ (E + P), der mit direkter Pigmentierung plus Erythem auf Sonnenstrahlung reagiert. Dies ist leicht zu begründen: der Typ P scheidet aus dem Versuchsgang aus, weil er diejenige Reaktion, die als Testmaß gilt, nämlich das Erythem, nicht aufweist (außerdem ist er für die Praxis bedeutungslos, weil er aus Erfahrung niemals ein Lichtschutzmittel verwendet). Der Typ E ist für biologische Testreihen ungeeignet, weil seine Erythemwirkungskurve nach den längeren Wellen überhöht ist; er reagiert also mit Erythem auch bei Wellenlängen, die das Lichtschutzmittel nicht absorbiert.

Weiterhin ist zu beachten, daß jede UV-B-Bestrahlung zu einer Verlängerung der Erythemschwellenzeit führt; es bildet sich eine Hornschwiele aus, die bevorzugt UV-B absorbiert. Dieser Gewöhnungseffekt ist insofern zu beachten, als für Gütebewertungen von Lichtschutzmitteln ausschließlich unbestrahlte Hautpartien auszuwählen sind; auch sollen sie frei von Druck- und Reibstellen sein.

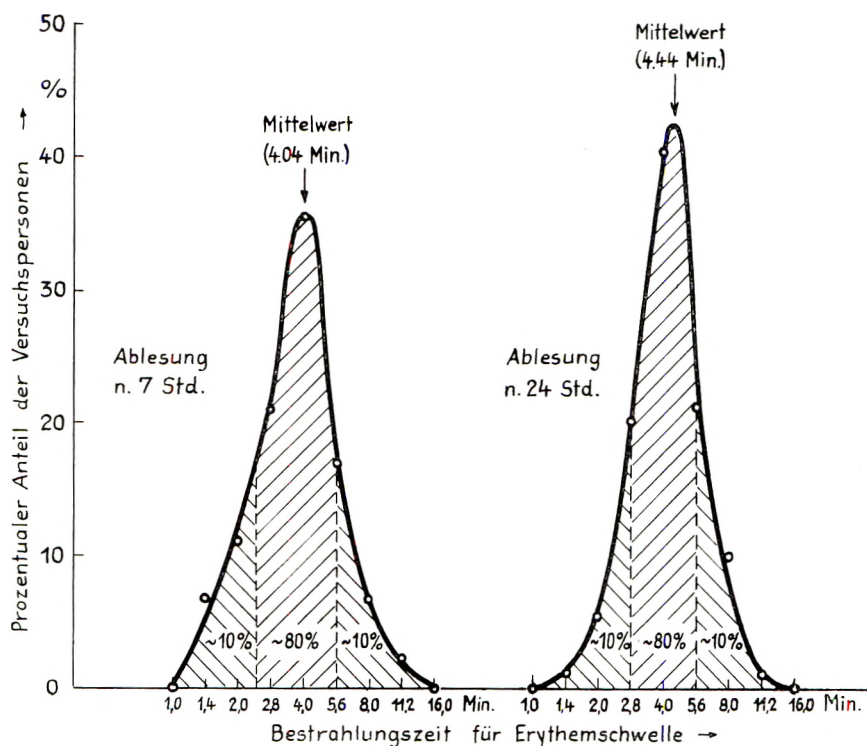


Abb. 6:

Statistische Verteilung der individuellen Erythemempfindlichkeit, gewonnen an 104 Versuchspersonen, abgelesen 7 bzw. 24 Stunden nach der Bestrahlung mit Osram-Ultravitalux-Lampen.

Als weiteres biologisches Phänomen ist die Schwankung der individuellen Empfindlichkeit von Bedeutung, sie kann in einer Gruppe von Versuchspersonen oft 1 : 8, bisweilen 1 : 16 erreichen. Die Abbildungen 6 und 7 verdeutlichen dies für das Erythem und für die direkte Pigmentierung nach eigenen Versuchsreihen. Es empfiehlt sich, durch Vorversuche diejenigen Patienten auszuwählen, deren individuelle Empfindlichkeit möglichst nahe dem Mittelwert liegen, also dem 80 %-Bereich von Abb. 6 zugehört. Dies erbringt den Vorteil, daß die Hautfelder der Schwellenreaktion niemals außerhalb der biologischen Treppe liegen, und daß die Versuchspersonen mit Sicherheit dem Typ (E + P) angehören.

Bei der biologischen Gütebewertung sind also zu beachten: Beschränkung auf Typ (E + P), Vermeidung vorbestrahlter Hautpartien, Auswahl von Patienten mit mittlerer individueller Empfindlichkeit. Der Anstieg der Bestrahlungszeiten für die einzelnen Hautfelder sollte potentiell gewählt werden, entweder $2^{n/4}$ oder $2^{n/2}$; nur so behält der Ablesefehler den gleichen Wert über die gesamte Testreihe (20).

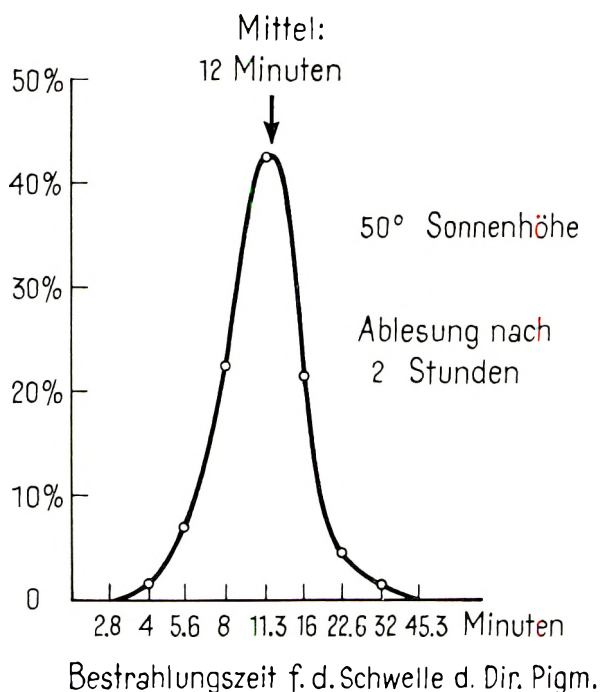


Abb. 7:

Statistische Verteilung der individuellen Empfindlichkeit für die direkte Pigmentierung, gewonnen an hundert Versuchspersonen, abgelesen 2 Stunden nach der Sonnenbestrahlung (50° Sonnenhöhe).

Da die Sonne oft nicht zur Verfügung steht, wähle man für Testreihen im Labor als künstliche Strahlenquelle die Osram-Ultra-Vitalux; sie ähnelt dem Spektrum der Sonne und sendet kein UV-C aus, das jede Testreihe stören würde**.

Für den biologischen Test der handelsüblichen Lichtschutzmittel haben sich zwei Verfahren gleichwertig bewährt:

Bestimmung der Verringerung der Reflexion im Grünen,
Bestimmung der Verlängerung der Erythemschwellenzeit.

Die Reflexionsmethode erhielt ihre letzte Reife durch TRONNIER (21) und eignet sich bevorzugt für Untersuchungen an kleineren Patientengruppen.

Die Benutzung der Erythemschwellenzeit (ELLINGER-WUCHERPFENNIG) wurde vom Verfasser (9) gefördert; sie erleichtert die Untersuchungen an größeren Patientengruppen, auch führte sie zur Definition des Lichtschutzfaktors Q (mögliche Verlängerung des Sonnenbades).

Die Grenzen der Reflexionsmethode liegen in der physikalischen Genauigkeit der Messung des von der Haut zurückgeworfenen Lichts. Die Reflexion grünen Lichts an der Haut wird durch das Erythem meist nur um 10% verringert; man muß also die Reflexion $\pm 1\%$ genau bestimmen, um verlässliche Aussagen über die Stärke des Erythems zu erzielen.

Gegen die Erythemschwellen-Methode wird die Schwierigkeit, die Erythemschwelle genau abzulesen, hervorgehoben.

Beide Verfahren der biologischen Gütebewertung sind wohl gleichwertig; sie führen außerdem zu übereinstimmenden Ergebnissen. Wichtiger als die Entscheidung, welches der beiden Testverfahren gewählt wird, ist der Entschluß des Herstellers, sein Lichtschutzmittel biologisch zu testen; es werden heute immer noch Lichtschutzmittel mit Lichtschutzfaktoren Q kleiner als 1,5 auf dem Markt angeboten**.

Bei der Beurteilung der Lichtschutzmittel ist an dem bewährten Schema festzuhalten:

mäßig	= Q kleiner als 1,5,
gut	= Q zwischen 1,5 und 2,5,
sehr gut	= Q größer als 2,5,

wobei die Erfahrung lehrt, daß der Lichtschutzfaktor Q den Wert $Q = 3$ nicht wesentlich überschreiten sollte, weil sonst dem Verbraucher jede Möglichkeit des Genusses an UV-B sowie der allmählichen Gewöhnung an die UV-B-Strahlung der Sonne genommen wird. Eine Ausnahme bilden ausgesprochene Gletschersalben und Lichtschutzmittel für die Armee.

* Für UV-A-Testreihen stehen die Xenon-Lampen zur Verfügung, s. Wiskemann (1); wassergekühlte Osram-XBF 6000.

** Q: Erythemschwellenzeit mit Lichtschutzmittel zu Erythemschwellenzeit ohne Lichtschutzmittel.

Für einen Teil der 21 physikalisch untersuchten deutschen Lichtschutzmittel liegen auch die Bestimmungen von Q vor. Sie wurden in die Abbildungen 3, 4 und 5 mit eingetragen. Besonders bemerkenswert ist dabei u. a. die Bestätigung der Erfahrung, daß unter Verwendung gleicher Lichtschutzmittel-Substanzen in gleichbleibender Konzentration die Lichtschuttfaktoren Q in folgender Reihenfolge wachsen: Öl, W/Öl, Öl/W. Auch wäßrig-alkoholische Lösungen erweisen sich als gute Aufbereitungen.

	Q
Öl	2,0
Emulsion (Lotion)	2,8
Creme (Öl/Wasser)	3

Tabelle VI

Lichtschuttfaktoren Q für verschiedene Aufbereitungen einer Lichtschutzmittelsubstanz in gleicher Konzentration.

Zu Tab. VI ist zu berichten, daß hierfür Lichtschutzmittel gesondert hergestellt wurden; sie enthielten die gleiche Lichtschutzmittel-Substanz in derselben Konzentration. Bestrahlt wurden 30 Personen in der natürlichen Sonne.

2.5. Befragung des Verbrauchers

Physikalisch-spektrale Untersuchung und biologischer Test gehören neben Prüfungen der Verträglichkeit, der kosmetischen Aufbereitung u. ä. zur Vorbereitung eines jeden Lichtschutzmittels. Der letzte Schritt vor der Abgabe in den Handel sollte die Befragung des künftigen Verbrauchers sein, auch Verbraucher-test genannt. Die Abgaben an Kinderheime, Sanatorien und Kliniken sind hier zu empfehlen.

Die Erfahrung bestätigte folgende Gütebewertung der Lichtschutzmittel:

mehr als 70 % der Befragten zufrieden	= sehr gut,
mehr als 33 % der Befragten zufrieden	= gut,
weniger als 33 % der Befragten zufrieden	= mäßig.

Die der Praxis entnommene Zahl 70 % für das Prädikat sehr gut ist theoretisch leicht zu begründen. Alle Verbraucher des Typs E finden unter Anwendung handelsüblicher Lichtschutzmittel wenig Schutz vor Sonnenbrand, weil sie wie oben berichtet auch noch auf längerwellige UV-Strahlung ansprechen.

2.6. Art der Strahlenabsorption

Die Mehrzahl der Lichtschutzmittel setzt die UV-Strahlungsenergie in fluoreszierendes Licht um, den Rest nutzt sie zu photochemischer Reaktion oder Erwärmung. Schon die ersten Lichtschutzmittel der englischen Armee, die uns 1932 bekannt wurden, fluoreszierten.

Die Frage lautet, ob die bei der Fluoreszenz entstehende UV-A-Strahlung die direkte Pigmentierung merkbar verstärkt. IPPEN (22), der sich in letzter Zeit mit der Fluoreszenz der handelsüblichen Lichtschutzmittel beschäftigte, kommt zu der Aussage: „daß eine noch so intensive Lichtschutzmittel-Fluoreszenz die pigmentierende Strahlung um kaum mehr als 1% vermehren kann. Bei einem Vergleich zwischen einem fluoreszierenden und einem nichtfluoreszierenden Präparat dürfte sich diese Differenz praktisch kaum nachweisen lassen.“ Wir stellten an 30 Versuchspersonen derartige Versuche an und wählten Lichtschutzmittel etwa gleicher Schutzwirkung gegen UV-B, die eine Gruppe jedoch nicht fluoreszierend, die andere Gruppe stark fluoreszierend. Bestrahlt wurden Treppen von 5 Minuten ansteigend bis 20 Minuten, mit einem Multiplikationsfaktor 1,2, also 5, 6, 7, 8,4, 10, 12, 14, 16,8 und 20 Minuten. Den Typ E hatten wir vorher ausgeschieden, da er sowieso keine direkte Pigmentierung zeigt. Die höchste Bestrahlungszeit von etwa 20 Minuten wählten wir, um jedes Erythem zu vermeiden und auch jede sekundäre Pigmentierung auszuschließen.

Abgelesen wurde die Schwellenzeit direkt im Anschluß an den Versuch, also nach 25 Minuten. Hierdurch war wiederum jedes Erythem ausgeschieden. Schließlich wurde unter dem Glasspatel abgelesen, um auch so jedes etwaige Erythem wegzudrücken. Ein Unterschied in den Lichtschutzzfaktoren war nicht zu finden. Wegen der hohen Streuung soll die Aussagegenauigkeit solcher Untersuchungen nicht überschätzt werden. Jedoch glauben wir uns berechtigt, uns der Meinung von IPPEN (22) anschließen zu dürfen, nämlich „daß die Fluoreszenz von Lichtschutzmitteln sicher ohne erkennbaren Einfluß auf deren Schutzwirkung ist. Auch für die Hautbräunung dürfte sie praktisch ohne Bedeutung sein, da der durch die Fluoreszenz gegenüber nicht fluoreszierenden Präparaten erzielbare Gewinn an pigmentierender Strahlung sehr gering ist und gegenüber der unbehandelten Haut durch Verluste als Folge allgemeiner Eigenschaften der Lichtschutzmittelschicht höchstwahrscheinlich sogar überkompensiert wird.“

2.7 Silikonöl-Zusätze

Der Wunsch, die Verweilzeit der Lichtschutzmittel auf der Haut zu verlängern, sie vielleicht auch nach dem Bade schützend auf der Haut vorzufinden, veranlaßte einige Herstellerfirmen, den handelsüblichen Lichtschutzmitteln ein wenig Silikonöl zuzusetzen.

Wir prüften diese Lichtschutzmittel im biologischen Test (Erythemschwelle) vor und nach einem Bade. Leider lag der Lichtschutzzfaktor sämtlicher im Handel befindlichen Lichtschutzmittel mit Silikonölzusatz schon vor dem Bade bei 1,5, also so niedrig, daß das Ergebnis in der statistischen Schwankung unterging; jedenfalls war die Schutzwirkung nach dem Bade nicht bestimmbar. Wir stellten uns deshalb eigene Lichtschutzmittel mit Silikonölzusatz her, jedoch mit $Q > 3$;

auch diese Versuche erbrachten keinen Beweis für die Haftung der Silikonöl-Lichtschutzmittel nach dem Bade.

3. Zu den biophysikalischen Grundlagen

Auf dem Finsen-Kongreß der CIPH in Kopenhagen 1960 entstanden Unklarheiten über die direkte Pigmentierung, deren Wirkungskurve Abb. 8 zeigt. Am 5. und 6. Mai 1962 fand in Hamburg ein Symposium statt; das Ergebnis der Untersuchungen zur direkten Pigmentierung lautete: Sämtliche von HENSCHKE und SCHULZE (23) zum Phänomen der direkten Pigmentierung berichteten Beobachtungen werden bestätigt. Die direkte Pigmentierung ist eine Primärreaktion, ohne Voraussgang einer entzündlichen Erscheinung. Die Schwellendosis im UV-A liegt bei 10 Wattsec/cm^2 .

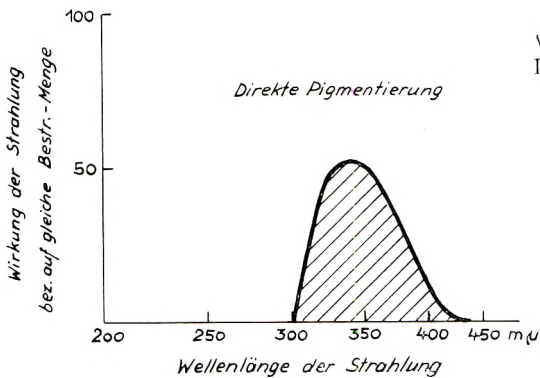


Abb. 8 a:

Wirkungskurve der direkten Pigmentierung nach HENSCHKE und SCHULZE (24).

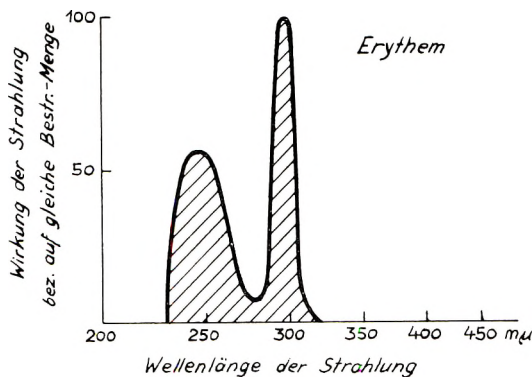


Abb. 8 b:

Wirkungskurve des Erythems nach HAÜSSER und VAHLE (27).

Der Verfasser berichtete über Versuche zur indirekten wie zur direkten Pigmentierung; indirekte Pigmentierung: 4 Tage nach UV-B-Bestrahlung auftretende Verfärbung der Haut ohne jede entzündliche Erscheinung; direkte Pigmentierung: mit der UV-A-Bestrahlung auftretende Verfärbung der Haut ohne jede

entzündliche Erscheinung. Die Methode der biologischen Testung war die des Treppensetzens mit logarithmischer Zeitskala. Die Methode der physikalischen Messung war die Erfassung des Sonnen- und Himmelslichtes mit der Larché-Kugel. Zur Untersuchung der indirekten Pigmentierung wurden die Rückenpartien der Versuchspersonen vier Wochen lang täglich mit der Osram-Ultra-Vitalux unterschwellig bestrahlt. Vorher und im Abstand von 5 Tagen wurde mittels Treppensetzens die Erythemschwelle bestimmt.

Beobachtet wurde neben dem bekannten Gewöhnungseffekt eine indirekte Pigmentierung, die im Mittel bereits nach 6 Tagen ablesbar war im Vergleich zu den unbestrahlten Hautpartien. Es wurde somit die Aussage bestätigt, daß die indirekte Pigmentierung nicht nur als Folge eines Erythems auftritt, sondern auch als Folge unterschwelliger Bestrahlungen.

Zur Untersuchung der direkten Pigmentierung wurden die Patienten der Sonne ausgesetzt. Die Treppen wurden abgelesen sofort im Anschluß an die Bestrahlung, 7 Stunden nach der Bestrahlung und 24 Stunden nach der Bestrahlung. Sofort im Anschluß an die Bestrahlung war in den Feldern der Treppe keinerlei Erythem feststellbar. Die Felder behielten unter dem Glasspatel ihre Verfärbung.

Der Anstieg der Verfärbung mit der Dosis war flach. 7 Stunden nach der Bestrahlung traten in den Feldern mit 40 und mehr Minuten Expositionszeit Erytheme mit steilem Anstieg mit der Dosis auf. Dieses Bild war nach 24 Stunden ebenfalls zu beobachten. Etwa $\frac{1}{7}$ der Versuchspersonen zeigten keinerlei Pigmentierung, dagegen oft Erytheme bei niedrigeren Bestrahlungszeiten. Etwa $\frac{1}{5}$ der Versuchspersonen erhielten keinerlei Erythem. Der Rest, etwa $\frac{2}{3}$ der Versuchspersonen, antwortete im obigen Sinne mit direkter Pigmentierung und mit Erythem. Die UV-A-Strahlungsdosis zur Erzeugung der direkten Pigmentierung lag im Mittel bei 10 Wattsec/cm². Die Ergebnisse von WISKEMANN (24) wurden somit bestätigt. Der Wert von HENSCHKE und SCHULZE (20 Wattsec/cm²) ist zu halbieren.

Die Diskussion ergab:

Auch ROTTIER und MAGNUS hatten mit Monochromatoren zwischen 340 und 360 m μ die direkte Pigmentierung in gleicher Form (ohne jede entzündliche Erscheinung) beobachtet. MAGNUS fand für die Schwellendosis 10—15 Wattsec/cm².

ROTTIER berichtete auch über die Schwellendosen für das Erythem bei 254 m μ und 302 m μ . Trägt man in logarithmischer Darstellung die Bestrahlungszeit für 254 m μ gegen die für 302 m μ auf, so erhält man gerade Linien. Diese gelten für hautgesunde Patienten. Hautkranke weichen von der Geraden in charakteristischer Weise ab; dies kann zur Diagnose genutzt werden. Auch der Heilprozeß ist so ablesbar: die Gesundung der Haut führt wieder zur Geraden (Umbestimmung der Haut).

Die Diskussion ergab, daß sich bei WISKEMANN dasselbe Verhalten gezeigt hatte. Die Neigung der Geraden beruht auf den optischen Filtereigenschaften der Hornschwiele nach MIESCHER.

SEIDL berichtete über Erythemwirksamkeit von Quarzquecksilber-Hochdrucklampen; verglichen wurden Erythem und sekundäre Pigmentierung, erzeugt einerseits mit Impuls Lampen, andererseits mit den üblichen Dauerstromlampen. Die biologischen Unterschiede sind gering. Besonders beachtenswert waren die Ergebnisse zur Gewöhnung menschlicher Haut an die UV-Strahlung. Es wurde das bei Sonnenbestrahlungen gewonnene Ergebnis bestätigt; die Hornschwiele verdickt sich laufend.

WISKEMANN führte Solarien vor, die einerseits mit Osram-Ultra-Vitalux, andererseits mit Leuchtstofflampen bestückt waren. Sie gestatten Ganzbestrahlungen im Liegen. Biologische Unterschiede wurden nicht beobachtet. Am Beispiel der Schuppenflechte wurde die Bedeutung von Strahlungskuren über einige Wochen (mehrmals gegebene kleine UV-Dosen) behandelt; die Verzettlung der Dosis wirkt sich günstig aus, z. B. die Schuppenflechte heilt ab (Umstimmung der Haut).

FLEMMING berichtete über folgende zwei Strahlungsreaktionen:

Aromatische Aminosäuren \rightarrow aromatische Amine,
Wasser \rightarrow oxyd. + reduz. Radikale.

Bestrahltes Histidin wirkt im Tierversuch wie Histamin,
bestrahltes Phenylalanin wirkt im Tierversuch wie Phenyläthylamin,
bestrahlte Dopallösung wirkt im Tierversuch wie Dopamin,
bestrahltes Tryptophan wirkt im Tierversuch wie Tryptamin.

Zur Strahlenschutzwirkung des Cysteins ergab sich, daß Cystein die Hämolyse, den Eiweiß- und Histaminabbau hemmt sowie den Aufbau von Histamin, Phenyläthylamin und Tryptamin verstärkt. Wie Cystein wirken Thioglycerin und Ascorbinsäure. Die Diskussion dieser und weiterer Versuchsergebnisse von FLEMMING führte zu dem Hinweis, daß in der menschlichen Haut sicherlich auch Serontin unter Einstrahlung entsteht. Die Bildung von Histamin (nach ELLINGER) scheint für die Erythementstehung wenig Bedeutung zu haben, auch die Entstehung obiger Amine in der Haut ist bei UV-Bestrahlung nicht sehr wahrscheinlich. Als Primärreaktion der UV-B-Strahlung für die Erythembildung hat die Schädigung der Thymonucleinsäure (25) hohe Wahrscheinlichkeit.

HANKE berichtete über histologische Untersuchungen (histochemische Methode, Gefriertechnik) an weißen Mäusen und an der Frosch-Schwimmhaut; er fand unter anderem:

Aktivierung der Peroxydase (erst nach 24 Stunden),
Aktivierung der Tyrosinase ($> 300 \text{ m}''$ nicht mehr wirksam, SH-Gruppen hemmen),

Inaktivierung der Dehydrogenase (Zitronensäurezyklus, auch bei UV-A),
Inaktivierung der alkalischen Phosphatase (auch unspez. Esterase, UV-B),
Abbau der Ribonukleinsäure (Bedeutung für Eiweißsynthese, 300 m μ).

TRONNIER berichtete zusammenfassend über die verschiedenen Methoden der Erythemablesung bei der biologischen Prüfung von Lichtschutzmitteln. Er unterschied:

Ablesung der Schwellenreaktion,
Bestimmung des Rötungsgrades,
Bestimmung des Rötungsanstieges (Gradation).

Für größere Reihenuntersuchungen ist die Ablesung der Erythemschwelle zu bevorzugen, für Einzeluntersuchungen ist die Bestimmung des Rötungsgrades (gegebenenfalls auch der Gradation) zu empfehlen. Als Meßinstrument für letztere sollte ausschließlich das Reflektometer benutzt werden.

VON DER LEUN berichtete über die Bestimmung der Hauttemperatur nach UV-B-Bestrahlung (Erythem) mittels Infrarotstrahlenmessung. Das bestrahlte Hautfeld wird optisch auf ein Thermoelement abgebildet; er fand sofort im Anschluß an die Bestrahlung keine Temperaturänderung, nach 2 Stunden: minus 0,5° C, nach 7 Stunden: plus 4,5° C und nach 40 Stunden: wieder fast normale Temperaturen. In der Diskussion wurde darauf hingewiesen, daß in der lokalen Hauttemperaturmessung eine Möglichkeit gegeben sei, auch objektiv zu beweisen, daß die direkte Pigmentierung ohne entzündliche Erscheinung abläuft.

Es konnten hier nur unzureichende Auszüge gegeben werden; es wird deshalb auf die Originalliteratur verwiesen. Wichtig im Zusammenhang mit dem Hamburger Kolloquium erscheint das Ergebnis von PATHAK, RILEY und FITZPATRICK (26) zum Problem der direkten Pigmentierung, das den Teilnehmern am Kolloquium noch nicht bekannt war und auf die Möglichkeit einer direkten Pigmentierung durch sichtbares Licht hinweist — allerdings als Folge ungewöhnlich hoher Bestrahlungsstärken und -dosen*.

Zusammenfassung

Für den Lichtschutz gegen UV-A wird als Beispiel das Contralum® von WISKEMANN und HEISSEN behandelt. Für die Beurteilung handelsüblicher Lichtschutzmittel, die gegen UV-B schützen sollen, werden Erythem-Wirkungskurven der Sonne berechnet, ihr Maximum ergibt sich zu 307 bzw. 308 m μ . Es wird geprüft, wieweit handelsübliche Lichtschutzmittel diese Aussage berücksichtigen. Schließlich werden die biologischen Testmethoden für die Lichtschutzmittel und die biophysikalischen Grundlagen der Strahlungsreaktionen der Haut diskutiert.

* 0,45 W/cm²-Bestrahlungsstärke (gleich 3facher Solarkonstante) bei Bestrahlungsdosen von 400 Ws/cm² bis 675 Ws/cm² (statt 10 Ws/cm² für direkte UV-A-Pigmentierung).

LITERATUR

- (1) Wiskemann, A., Heissen, H., *Der Hausarzt*, 1, 87 (1962).
- (2) Kuske, H., *Dermatol. (Basel)*, 82, 273 (1940).
- (3) Burckhardt, W., *Schweiz. med. Wschr.*, 1, 83 (1939).
- (4) Peukert, L., Köhler, H., *Strahlenther.*, 67, 265 (1940).
- (5) Schulz, K. H., Wiskemann, A., Wulf, K., *Arch. Klin. exp. Derm.*, 202, 285 (1956).
- (6) Magnus, I. A., Porter, A. D., Rimington, C., *Lancet*, 1, 912 (1959).
- (7) Knox, I. M., Guin, J., Cockerell, E. G., *J. Invest. Derm.*, 29, 435 (1957).
- (8) Ippen, H., *Zs. Haut- u. Geschl.-Kr.*, 29, 1 (1960).
- (9) Schulze, R., *Parf. u. Kosm.*, 37, 310, 365 (1956).
- (10) Bener, P., *Phys. Met. Obs. Davos, Techn. Note*, 2, 12 (1963).
- (11) Larché, K., *Zs. Techn. Phys.*, 23, 114 (1942).
- (12) Larché, K., Schulze, R., *Zs. Techn. Phys.*, 23, 114 (1942).
- (13) Schulze, R., *Strahlenther.*, 119, 321 (1962).
- (14) Schulze, R., *Arch. Met. Geoph. u. Biokl.*, 11, 281 (1961).
- (15) Schulze, R., *Geofisica p. e. Appl.*, 51, 205 (1962).
- (16) Deirmendjian, D., Sekera, Z., *Tellus*, 6, 382 (1954).
- (17) Chandrasekhar, S., *Radiat. Transfer. Oxford* 1950.
- (18) Masch, L.-W., *Parf. u. Kosm.*, 37, 609 (1956).
- (19) Schulze, R., *Strahlenther.*, 86, 51 (1952).
- (20) Henschke, U., Schulze, R., *Strahlenther.* 63, 236 (1938).
- (21) Tronnier, H., Klussmann, F. W., *Zs. Haut- u. Geschl.-Kr.*, 21, 43 (1956).
- (22) Ippen, H., *Arzneimittel-Forsch.*, 10, 601 (1960).
- (23) Henschke, U., Schulze, R., *Strahlenther.*, 64, 14 (1939).
- (24) Wiskemann, A., Wisser, H., *Strahlenther.*, 99, 594 (1956).
- (25) Hamperl, H., Henschke, U., Schulze, R., *Virchow Arch. path. Anat.*, 304, 19 (1939).
- (26) Pathak, M. A., Riley, F. C., Fitzpatrick, T. B., *J. Invest. Derm.*, 39, 435 (1962).
- (27) Hausser, K. W., Vahle, W., *Strahlenther.*, 13, 41 (1921).

IRREVERSIBLE LICHTSCHÄDEN DER HAUT

Dozent Dr. med. HELLMUT IPPEN*

Vorgetragen am 10. Mai 1963 in Wiesbaden

Statistical studies relating sunexposure to the incidence of skin cancer are reported. In addition, changes in human and animal skin due to the influence of sunlight are discussed.

Ein jedes Medikament muß von dem Standpunkt der Hautwirkung, der erwünschten Wirkung und der Nebenwirkungen betrachtet werden. Für uns ist auch die Sonne ein Medikament. Wir wissen, daß dieses Medikament eine ausgeprägte akute Toxizität haben kann, daß es also, wenn eine bestimmte, individuell recht verschiedene Dosis überschritten ist, zu unerwünschten Reaktionen, zum Sonnenbrand mit all seinen Folgen kommt. Das ist allgemein bekannt und wird bei den kosmetischen Lichtschutzmitteln auch berücksichtigt. Was im Verhältnis viel weniger bekannt ist, ist die Tatsache, daß die Sonne auch eine chronische Toxizität hat, daß in der Haut — zunächst unbemerkt — Schäden auftreten können, die aber schließlich deutlich werden und die sich vor allem dadurch auszeichnen, daß sie irreversibel sind. Wir müssen beim Sonnenlicht mit einer Wirkung rechnen, die, was die Kumulationsfähigkeit angeht, etwa der der Röntgenstrahlen entspricht. Das bedeutet, daß jede Dosis Licht, die den Körper erreicht, in mehr oder weniger großem Umfange von der Haut registriert wird und sich zu der vorhergehenden Lichtmenge summiert, bis eines Tages erkennbar wird, daß die Haut bleibend geschädigt wurde. Bevor ich auf die Entstehungsweise dieser chronischen, irreversiblen Lichtschäden — wohlgerne der normalen Haut — näher eingehe, möchte ich zunächst einige ganz kurze Bemerkungen zum klinischen Bild machen.

Klinisches Bild des chronischen Lichtschadens

Wir können grob drei Stadien des chronischen Lichtschadens der Haut unterscheiden. Im ersten Stadium Beginn der Hautveränderungen im Bindegewebe, also in der Cutis, in tieferen Hautschichten, deren klinischer Ausdruck schließlich die senile oder besser aktinische Elastose, eine Bindegewebsdegeneration mit Auftreten Elastika-artiger Fasern darstellt. Eine Sonderform dieser senilen Elastose stellt die Cutis rhomboidalis nuchae, die rautenartige Hautzeichnung im Nacken solcher Menschen dar, die besonders viel lichtexponiert gewesen sind. Die ausgeprägteste Form dieser ersten Phase der chronischen Lichtschädigung ist die Altershaut, die wir an all jenen Hautpartien finden, die dauernd dem Licht ausgesetzt sind, also in erster Linie das Gesicht, die Handrücken und der Nacken.

* Hautklinik der Medizinischen Akademie Düsseldorf, Direktor: Prof. Dr. Dr. A. Greither.

Der beste Beweis, daß das Licht eine führende Rolle dabei spielen muß, ist die Tatsache, daß selbst bei sehr alten Leuten die übrige Haut des Körpers lange nicht eine solche Degeneration, eine solche Atrophie, eine Verdünnung der Oberhaut und eine Erschlaffung des Bindegewebes mit entsprechender Faltenbildung aufweist.

Ist die Lichtdosis im Laufe des Lebens innerhalb dieser Partien aber wesentlich größer gewesen, wie es vor allem bei Land- und Seeleuten der Fall ist, so wird schließlich das Bild der Landmannshaut oder Seemannshaut erreicht, bei der zu diesen Bindegewebsveränderungen und der Epidermisatrophie auch Pigmentverschiebungen, Gefäßweitstellungen und weitere Symptome kommen. Wir haben hier das klinische Bild, das einem Xeroderma pigmentosum im Frühstadium entspricht. Es handelt sich dabei um eine Lichtkrankheit, bei der der Prozeß, der sich an der Haut der Gesunden im Laufe des Lebens abspielt, schon in den ersten Kindheitstagen einsetzt und manchmal schon mit 10—12 Jahren zur schwersten Form der lichtbedingten Hautveränderung führt.

Zusätzlich zu den beschriebenen Veränderungen treten beim dritten Stadium Keratosen auf, kleine Hornwärtchen, aus denen Hautcarcinome, Spinaliome, hervorgehen können. Daneben treten auch andere Tumortypen, Basaliome und Keratoakanthome auf. Daß gerade das besonders häufige Basaliom ebenfalls sehr lichtabhängig sein muß, ergibt sich aus dessen Verteilung. Bei der Markierung des Sitzes von insgesamt 243 Basaliome im Gesicht stellte KERN (6) fest, daß gerade die besonders lichtexponierten Partien (Nasenrücken, Jochbeingegend) weitaus am häufigsten davon befallen sind. 81,9 % aller Basaliome fanden sich im Gesicht. Nimmt man die Ohren, den Hals und die Handrücken noch dazu, dann finden sich weniger als 10 % der Basaliome auf den etwa 90 % der Hautoberfläche, die sehr selten oder kaum lichtexponiert ist. Vom dermatologischen Standpunkt wissen wir, daß es sich dabei meist um einen besonderen Typ handelt.

Statistische Hinweise auf Zusammenhänge zwischen chronischer Lichteinwirkung und Hautcarcinom

Im Bereich der freigetragenen Haut kommt es also zu chronischen Veränderungen bis zum Auftreten maligner, carcinomatöser Prozesse. Die Frage ist nur, was außer dem Sitz an der freigetragenen Haut für einen direkten Einfluß des Lichtes spricht, da ja doch Wind, Wetter und viele andere Umweltfaktoren auf diese Bereiche ebenfalls konzentriert einwirken. Wir haben zwei oder drei Möglichkeiten, den ursächlichen Zusammenhang mit der chronischen Lichteinwirkung zu beweisen. Zunächst ist da die Statistik. Ich habe eine Reihe von Statistiken zusammengestellt, um die Rolle des Lichtes beim Zustandekommen solcher chronischen Hautveränderungen, und zwar gemessen an der schwersten Form, am Carcinom, festzustellen.

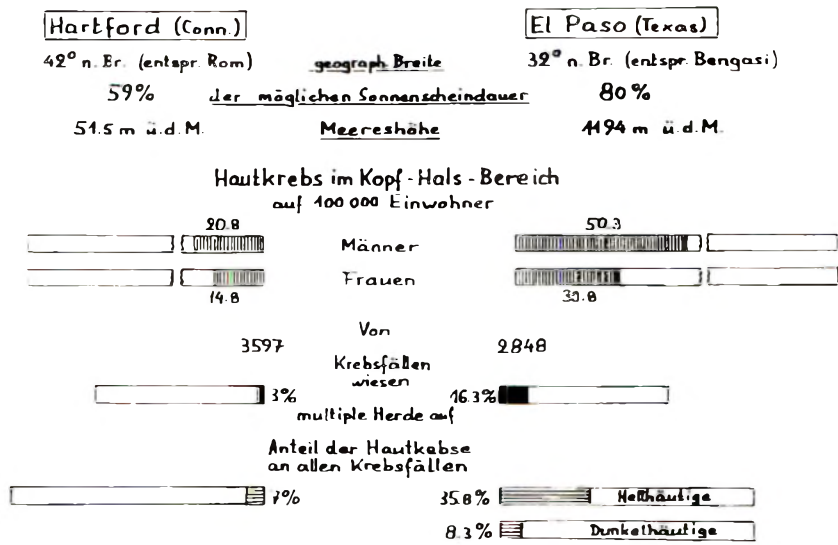


Abb. 1:
Sonne und Hautkrebs nach den statistischen Angaben von (8)

Eine neuere amerikanische Statistik zeigt einen Vergleich zwischen zwei Orten unterschiedlicher geographischer Breite und unterschiedlicher Meereshöhe, also unterschiedlicher Sonnenintensität. El Paso in Texas ist einer unverhältnismäßig größeren Lichtmenge ausgesetzt als Hartford in Connecticut. Entsprechende Differenzen sehen wir aber auch beim Hautcarcinom: bei den Männern 2,5fache Häufigkeit gegenüber dem Norden, bei den Frauen, die ja von Natur aus weniger lichtexponiert sind als die Männer, eine Verdoppelung. Auffällig ist weiterhin, daß nur 3 % aller Carcinome im Norden multipel sind, während es im Süden 16 %, also die 5fache Anzahl, sind. Die interessanteste Zahl ist aber die letzte, weil hier ein weiterer Faktor hineinspielt. Wenn wir nämlich die hellhäutigen Bewohner des Nordens mit den dunkelhäutigen, also denjenigen spanisch-mexikanischer Abkunft, vergleichen, dann besteht keine große Differenz zwischen Norden und Süden in dem Anteil der Hautkrebsfälle an allen Krebsfällen.

Wir haben hier einen 7 %igen, dort einen 8,3 %igen Anteil der Hautkrebsfälle an allen Carcinomen. Betrachten wir aber die Hellhäutigen, also diejenigen mittel- und nordeuropäischer Abkunft im Süden, dann sehen wir, daß plötzlich der 5fache Anteil aller Carcinome Hautcarcinome sind.

Hier habe ich die rassischen Faktoren durch einige weitere Arbeiten etwas weiter zu spezifizieren versucht. Wir sehen den Anteil der Blauäugigen an der Bevölkerung in Los Angeles deutlich geringer als den der Braunäugigen. Aber unter den Krebspatienten machen die Blauäugigen mit 87 % weitaus den größten

Ort	Kennzeichen	Anteil des Hautkrebses an allen Krebsformen in %	Anteil an Haut- krebspatienten in %	Anteil an Ver- gleichspatienten in %	Autor
Los Angeles	blauäugig		27	37	HALL, A.F. AMA Arch. Derm. 64, 589 (1950)
	braunäugig		13	63	
	helle Haare		28	24	
	mittel dunkle Haare		25 47	76	
Breslau	blond u. helläugig		29	16.7	EPSTEIN, St Arch. f. Derm. 164, 304 (1931)
	dunkelhaarig u. dunkeläugig	44.5	74	27.1	
	helläugig		59	62.5	
	blauäugig			46.8	
England	Weisse	14-3.1			NAGAYO, M. 1933 (zit. b. MELCHER)
Japan	Asiaten	0.5 - 0.6			
Nairobi	Weisse	26.8			PIERS, F. 1948
	Neger	2-4			
Hines (Ill.)	Weisse	19.2	in 96% an expon. Haut (= 48.4%)		SCHREK, R. 1944
	Neger	2.8	in 60% an expon. Haut (= 1.7%)		
El Paso	Hellhäutige	35.8			MACDONALD, E.J. 1959
	Dunkelhäutige	8.3			

Abb. 2:
Rassische Faktoren und Hautkrebs

Teil aus. Betrachten wir dagegen die Haarfarbe — helle Haare, mittlere oder dunkle — so besteht praktisch kein Unterschied zwischen den Vergleichspatienten, die aus der gleichen Alterklasse, gleichen Geschlechtsverteilung usw. gewählt wurden, gegenüber den Carcinompatienten. Ähnliche Zahlen für Breslau: auch hier ein deutliches Überwiegen der Blonden und Helläugigen gegenüber der Vergleichsgruppe.

Mit anderen Worten: jemand der blauäugig ist, ist im Sinne der Carcinomentstehung stärker durch das Licht gefährdet als jemand, der dunkeläugig ist. Betrachten wir es vom Standpunkt der Hautfarbe, also z. B. Japaner und Engländer im Vergleich, so fällt auf, daß bei ähnlicher geographischer Breite in England eine eindeutig höhere Häufigkeit des Hautcarcinoms besteht als in Japan. Noch viel auffälliger sind natürlich die Zahlen, wenn man Neger und Weiße am Äquator in Nairobi vergleicht. Entsprechende Zahlen für einen Ort in Illinois sind sehr bezeichnend. Auch hier ein eindeutiges Überwiegen der Weißhäutigen über die Dunkelhäutigen, wobei interessanterweise noch von den Negern ein Großteil, nämlich 40 %, die Hautcarcinome an Partien aufwies, die gar nicht lichtexponiert waren.

In Abb. 3 ist die geographische Breite in den Vordergrund gestellt. In der Gegend des Äquators in Kenia 60 Hautcarcinome auf 100 000 Einwohner je Jahr, zum Vergleich El Paso mit einer Breite von 32° noch 31 bis 50 je 100 000 und Jahr und in Hartford in Connecticut bloß noch 15 bis 21. Ich habe die Orte einfach nach der geographischen Breite abfallend geordnet. Betrachten wir den Anteil des Hautkrebses an allen Krebsformen, so sind diese Zahlen — vor allem wenn man die sehr ausführlichen Statistiken von Belisario

Ort	geogr. Breite		Anteil des Hautkrebses an allen Krebsformen	auf 100 000 Einwohner	Literatur
Nairobi	2°	Weisse	26,8 %	60 pro Jahr	PIERS, F. Brit. J. Derm. 60, 319 (1948)
		Neger	2-4 %		
Australien	10-40°		60 %		BELISARIO, J. C. [ap.] Derm. 72, 721 (1962)
Nordaustral.	10-45°		75 %		"
Brisbane	27°		70 %		"
El Paso (Texas)	32°	Hellhäutige	35,8 %	34-50	MACDONALD, E. J. invest. Derm. 32, 379 (1959)
		Dunkelhäutige	8,3 %		
Sidney	34°		60 %		BELISARIO L. c.
Adelaide	35°		50 %		"
Melbourne	38°		33 %		"
Hartford (Conn.)	42°		7 %	15-21	MACDONALD L. c.
England	50-60°		1,4-3,1 %		NAGAYO 1933 (zit. b. MELTZER 1961)
Japan	30-45°		0,5-0,6 %		"

Abb. 3:

Häufigkeit des Hautkrebses bei Weißen und Farbigen
in Abhängigkeit von der geographischen Breite

aus Australien sieht — ganz erstaunlich. In Nordaustralien sind nämlich bei 10 bis 15 ° südlicher Breite 75 % aller Krebse Hautkrebs, in Melbourne bei 38 °, also wesentlich weiter vom Äquator entfernt, dagegen noch 33 %. Und in England (50 bis 60 ° nördlicher Breite, die etwa unseren entsprechen) machen diese Werte nur noch ein Zehntel der Zahlen von Melbourne aus. Dies spricht doch deutlich für einen Zusammenhang der Hautcarcinomhäufigkeit mit der Lichtmenge am Ort. Schließlich noch einige Gesichtspunkte zum Carcinomtyp.

Abb. 4 zeigt überall, bis auf die Statistik von Richter aus Ankara, ein Überwiegen des relativ gutartigen Basalioms über das Carcinom, fast überall ein deutliches Überwiegen der Männer über die Frauen — besonders ausgeprägt in Los Angeles, weniger z. B. in Kenia, wobei offenbar das Sonnenbaden der Frauen selbst in der Äquatorialgegend nach Meinung des Verfassers eine nicht ganz unbeträchtliche Rolle spielt.

Weitere Hinweise auf die kausale Rolle des Lichtes

Wenn wir damit durch die Statistiken gewisse Hinweise in Richtung auf einen kausalen Zusammenhang haben, so sind noch zwei weitere Punkte sehr wesentlich zu berücksichtigen. Und zwar erstens Tierversuche: Es gelingt praktisch bei jedem Tier, mit einer ausreichenden Lichtmenge ein Carcinom zu erzeugen. Aber dagegen kann man natürlich einwenden, daß zwischen Tier- und Menschenhaut nicht unbeträchtliche Unterschiede bestehen. Schließlich — was ich beinahe für den wesentlichsten Beweis halte, obgleich selten publiziert — kennen wir

Autor	Ort und geograph. Breite	durchschn. Alter	♂: ♀	Tumortyp	Multiplizität
BELISARIO 1962	Australien 10-40°			80% Basaliom Ca	
HALL 1950	Los Angeles 34°		74:26	58% 34% Basaliom Ca	in 46%
LYNCH u. a. 1959	St. Paul (Minn.) 45° San Antonio (Tex.) 29°	im Süden niedriger	55:45 58:42	80% 75% Basaliom Ca	108 Tumoren b 99 Pat. 129 Tumoren b 404 Pat.
MACDONALD 1959	Hartford (Conn.) 42° El Paso (Tex.) 32°	♂ 59.5 ♀ 63.3	67:33 54:49		in 3% in 46.3%
PIERS 1948	Nairobi 2°	56.1	57:43	80% 22% Basaliom Ca (der Basaliom)	16%
RICHTER 1960	Ankara 40°			44% 49% Basaliom Ca	

Auf einen Tumor kommen fünf Keratosen

Ca.-Häufigkeit
Land.: Stadtbevölkerung
♂ 40:1, ♀ 12:1
Bei Frauen wegen Kleidung
anderer Sitz, z.B. Cheilitis actinica bei
4.67% der Männer
0.44% der Frauen

Abb. 4:

Beobachtungen zum Hautkrebs an verschiedenen Orten

Patienten, bei denen Licht aus irgendwelchen ärztlichen Indikationen an Hautpartien appliziert wurde, wo es normalerweise nicht hinkommt und wo die chronische Lichthaut auftrat. So ist mir z. B. ein Patient bekannt, der von sich aus jahrelang Höhensonne am Unterleib anwandte, bis er multiple Carcinome in diesem Bereich bekam. In einem anderen Fall (13) wurde der Bauch monatelang wegen einer Bauchfelltuberkulose der Sonne ausgesetzt. Hier kam es zum Auftreten zahlreicher Basaliome ausschließlich im bestrahlten Bereich. Ein anderer Fall (2) hatte, um immer schön braun zu sein, über 18 Monate lang wöchentlich zweimal Höhensonne am Oberkörper appliziert und bekam hier die typische Lichthaut mit Keratosen. Die Keratosen gingen schließlich zurück, aber die Atrophie und die sonstigen Veränderungen der Lichthaut blieben. In diesem Falle ist es, weil der Mann dann einsichtig wurde, offenbar nicht zur Carcinombildung gekommen. Wahrscheinlich werden sich in der Literatur noch der eine oder andere Fall finden lassen, so daß diese Zusammenhänge weiter ergänzt werden können.

Pathogenese des irreversiblen Lichtschadens

Es ist somit höchstwahrscheinlich, daß es sich hier tatsächlich um einen kausalen Zusammenhang handelt. Wir stehen damit auch von der Kosmetik her vor einem nicht ganz unbedeutenden Arbeitsgebiet, denn unsere Aufgabe soll nicht nur die Wiederherstellung, sondern vor allem die Erhaltung eines ansprechenden Äußeren sein. Wir haben mit Krebsprophylaxe gar nichts zu tun, aber ich sagte ja, daß das erste Stadium der chronischen Lichthaut die vorzeitige Hautalterung ist, also ein Prozeß, der uns durchaus interessieren sollte. Denn es ist einfacher,

die Falten durch geeignete Maßnahmen zu verhüten, als zu versuchen, sie durch verschiedene Maßnahmen zu beseitigen. Wenn wir eine solche Prophylaxe der zu frühen Hautalterung treiben wollen, müssen wir natürlich etwas konkretere Vorstellungen haben, wie es zu diesen bleibenden Lichtschäden kommt. Der Vortrag von Herrn Professor Schulze hat schon gezeigt, daß die akuten Lichtschäden ein recht kompliziertes Gebiet darstellen, daß große Differenzen zwischen der Wirksamkeit der verschiedenen Wellenlängen und zwischen der Bedeutung der verschiedenen Lichtbereiche bestehen, und vor allem, wie sehr diese unterschiedliche Wirksamkeit bei der Herstellung geeigneter Lichtschutzmittel berücksichtigt werden muß. Noch viel problematischer ist das Gebiet der chronischen Lichtschäden.

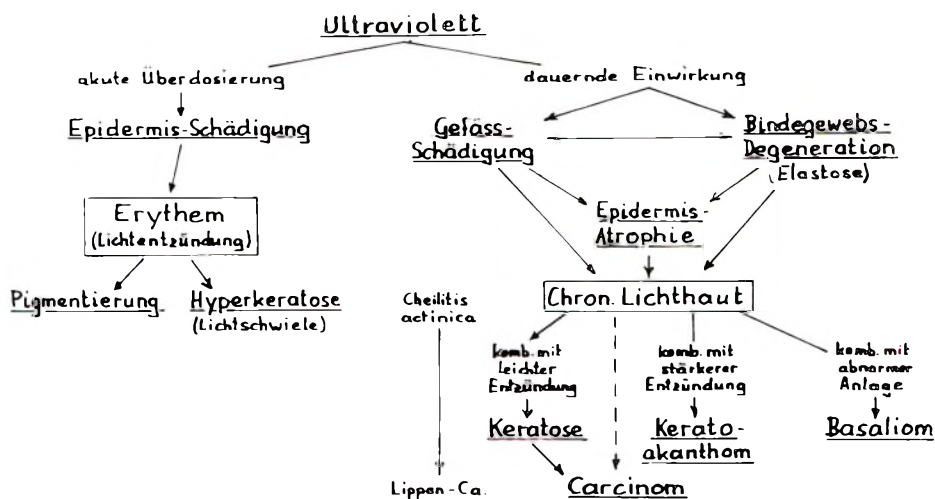
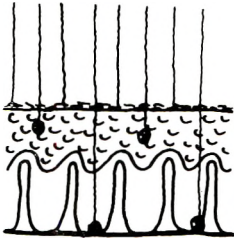


Abb. 5:

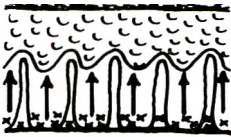
Akuter und chronischer Lichtschaden der Haut

Im Falle der einfachen Überdosierung kommt es als erstes zur Epidermis-schädigung. Diese führt durch Diffusion bisher noch nicht sicher bekannter Stoffe zur Lichtentzündung, zum Erythem. Daraus folgt die sekundäre, die indirekte Pigmentierung und die Hyperkeratose, die Lichtschwiele, die unsere Haut bei richtiger Gewöhnung sehr wirksam gegen das Erythem schützt. Wir haben daneben die direkte Pigmentierung, die in diesem Zusammenhang weniger wichtig ist. Wirken dagegen dauernd über lange Zeit kleinere Lichtdosen ein — es ist dabei kein merkbares Erythem erforderlich — so kommt es zu einer Gefäß-schädigung, weil ja immerhin ein Teil des Lichtes, vor allem längerwelliges Licht, bis in die tieferen Hautschichten vordringt. Wir haben damit zusammenhängend die Bindegewebsveränderungen, die Elastose, daraus folgend durch schlechtere Ernährung der Oberhaut die Atrophie, Übergang in die chronische Lichthaut,

die nun in die Keratose, in das Carcinom, daneben aber auch in das Keratoakanthom, in das Basaliom übergehen kann, und parallel dazu ähnliche Veränderungen auch an den Lippen, wie ja der Lippenkrebs überhaupt ganz eindeutige Zusammenhänge mit der Lichteinwirkung erkennen läßt. Wie kommt es nun zu diesen primär möglicherweise epidermalen und erst sekundär cutanen Veränderungen?



Kleine Lichtmengen erreichen die Cutis und wirken vor allem auf Subpapillarplexus, der die grösste Angriffsfläche bietet.



Hier setzen Bindegewebs- und Gefäßveränderungen ein und dehnen sich allmählich in den Papillarkörper aus.

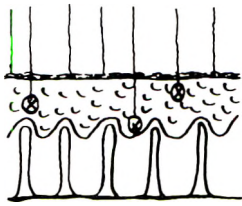


Daraus resultieren Atrophie der Epidermis, Hyperkeratose usw.

Abb. 6:
Entstehung des chronischen Lichtschadens der Haut I

Nach der heute gültigen Vorstellung spielt sich auch bei der chronischen Lichtschädigung prinzipiell das gleiche ab wie bei der akuten. Wir haben primär eine Strahlenabsorption in der Epidermis, dabei Auftreten irgendwie schädigender Substanzen, die nun ihrerseits in die Lederhaut diffundieren und hier allmählich zu einer Bindegewebsdegeneration führen. Diese schädigt ihrerseits aufsteigend durch schlechtere Ernährung die Epidermis, bis es zur Verdünnung und zum Auftreten von Keratosen kommt.

Wenn dieser Vorgang so wäre, dann würde das bedeuten, daß die ersten chronischen Lichtveränderungen direkt unter der Epidermis, also unter dem Ort, an den die schädigenden Stoffe zuerst gelangen, ablaufen müßten.



Dauernde (unbemerkte)
Epidermis-Schädigung
durch das Ultravio-
lett B

führt zu



Diffusion schädigender
Substanzen in die Cutis,
die Bindegewebs- und
Gefäßveränderungen
zur Folge hat.

Diese führen zu



Atrophie der Epidermis,
Hyperkeratosen usw..

Abb. 7:

Entstehung des chronischen Lichtschadens der Haut II

Nun haben aber alle bisherigen Untersuchungen gezeigt, daß bei der chronischen Lichthaut ganz offenbar der Schaden sehr tief, nämlich an dem subpapillären Gefäßplexus anfängt und erst von hier aufsteigt, so daß die Elastose immer unverhältnismäßig eher da ist als schließlich die daraus resultierende Epidermisdegeneration. Es ist also zu postulieren, daß im Falle des chronischen Lichtschadens das Licht selbst in das Corium eindringt und hier als erstes einen Gefäßschaden setzt, der gefolgt wird von der Elastose und erst tertiär als Folge der Elastose die Epidermisatrophie, Keratose, Carcinombildung usw. auftreten.

Möglichkeiten der Prophylaxe

Warum diese Frage, die scheinbar rein dermatologischen Charakter hat, so wesentlich ist, ist aus folgender Überlegung zu erkennen: Nach unserer heutigen Vorstellung wirkt die verdickte Hornschicht, die Lichtschwiele, lichtschützend. Man fragt sich dann aber, warum bekommen Mitteleuropäer, die in Äquatorialafrika leben, also wirklich alle Voraussetzungen zur Entwicklung einer kräftigen Lichtschwiele haben, trotzdem genauso ein Carcinom als wenn sie völlig ungewohnt an das Licht gingen? Vor allem aber: Warum bestehen so eindeutige Zu-

sammenhänge mit dem Pigmentgehalt der Haut? Es wurde gesagt, die Neger hätten eine dickere Hornschicht als die Weißen. Dagegen ist zu sagen, daß albinotische Neger, also pigmentfreie Neger, genauso ihre Lichthaut und Lichtcarcinome bekommen wie die Weißen. Es scheint also tatsächlich so zu sein, daß das Pigment zumindest bei der Verhütung der *chronischen* Lichtschäden eine größere Rolle spielt, als wir im Augenblick annehmen wollen. Die Bedeutung des Pigmentes für den Schutz von *akuten* Lichtschäden wird aus naheliegenden Gründen, weil es nämlich tief in der Epidermis liegt, heute als ziemlich gering angenommen. Denn wenn diese Zellschichten geschützt werden sollen, dann hat ein Pigment, das unter diesen Zellen liegt — also auf der lichtabgewandten Seite — praktisch keinen Sinn. Das Pigment kann aber sehr wohl die tiefer liegenden Gefäße vor der Einwirkung des Lichtes schützen.

Die zweite wesentliche Frage ist diejenige, welcher Lichtbereich für diese chronischen Schäden verantwortlich zu machen ist.

Nach unseren heutigen Vorstellungen dringt das UV-B, wenn überhaupt bei der normalen Haut, nur ganz geringfügig bis in das Corium vor. Das UV-A dringt wesentlich tiefer ein. Und vom UV-A wissen wir auch, daß es Gefäßschäden in der Cutis zu verursachen vermag. Trotzdem bleibt es zunächst ratsam, doch noch einmal unsere Werte für die Eindringtiefe der verschiedenen Wellenbereiche zu kontrollieren, denn nach unseren heutigen Kenntnissen kann nur das UV-B Carcinome erzeugen. Dringt vielleicht doch mehr UV-B in das Corium ein, als wir heute annehmen oder aber reichen wirklich so kleine UV-B-Mengen aus, um auf die Dauer diese Veränderungen hervorzurufen? Daraus ergibt sich, daß wir bei dem augenblicklichen Stand unserer Grundlagenkenntnisse unsere Lichtschutzmittel unter diesen Gesichtspunkten eigentlich nur auf gut Glück einstellen können. Wir haben erstens die Möglichkeit, den UV-B-Schutz wesentlich intensiver zu gestalten, als er augenblicklich ist, daß also überhaupt kein Licht mehr bis in das Corium vordringen kann. Das geht auf Kosten der Pigmentierung, ist also vom Verbraucher nicht erwünscht. Wir haben weiter die Möglichkeit, ultraviolett A-wirksame Filter hineinzutun, wie es bei dem schon erwähnten Contralum der Fall ist. Ich persönlich würde vor allem Hellhäutigen empfehlen, tatsächlich — weil man es heute noch nicht besser weiß — solche Breitspektrum-Lichtschutzmittel zu verwenden, die auch UV-A abfiltrieren, selbst auf die Gefahr hin, daß die Bräunung entsprechend leidet. Die Bräunung ist doch letzten Endes nur aus modischen Gründen erwünscht. Sie ist nicht unbedingt ein Zeichen strotzender Gesundheit, sondern auch wieder ein Warnzeichen, daß unsere Haut in einem mehr oder weniger erheblichen Umfang lichtexponiert war. Die Bräunung blaßt wieder ab, die Bindegewebsschäden bleiben.

Auf diesem Gebiet müssen wir von der Grundlagenforschung her noch mehr Anregungen haben, bis wir gezielt geeignete Präparate entwickeln können. Etwas, was vielleicht vordringlich ist — wenn wir schon mit der Bräunung rechnen müssen —, daß wir vielleicht doch noch mehr Mühe in die Entwicklung

künstlicher Hautbräunungsmittel stecken, damit die Leute nicht mehr gezwungen sind, sich dauernd der Sonne auszusetzen, um dann „Riviera-Braun“ oder ähnlich auszusehen. Eine andere Möglichkeit, die Hautbräunung von innen durch das 8-Methoxypsoralen, ist zwar theoretisch sehr interessant, ist aber kaum mehr als ein Hinweis, mit dem man weiterforschen kann. Auf jeden Fall ist es noch nichts, was irgendwie auf breiterer Basis eingesetzt werden dürfte.

Zusammenfassung

Zunächst wird das klinische Bild des chronischen Lichtschadens der Haut (vorzeitige Alterung, Elastose, Landmannshaut und Lichtcarcinom) dargestellt und dann ein Überblick über die Feststellungen gegeben, die für die entscheidende kausale Rolle des Sonnenlichtes für diese Hautveränderungen sprechen. Es sind dies einmal statistische Untersuchungen über die Zusammenhänge zwischen Sonnenexposition und Hautkrebshäufigkeit, zum anderen Tierversuche und Beobachtungen an einzelnen Patienten, bei denen dauernde Lichtapplikation an üblicherweise bedeckter Haut zu solchen Veränderungen führte. Bei der Diskussion der Pathogenese dieser irreversiblen Hautschäden ergeben sich bestimmte Unstimmigkeiten in der Eindringtiefe des Lichtes in die Haut und die ursächliche Bedeutung der verschiedenen Ultraviolett-Bereiche. Damit hat die Herstellung prophylaktischer Lichtschutzmittel vor allem im Hinblick auf den zu absorbierenden Lichtbereich noch keine tragfähige theoretische Grundlage. Im Hinblick auf eine kausale Prophylaxe der vorzeitigen Hautalterung dürfte die weitere Bearbeitung dieses Gebietes für die Kosmetik von großer Bedeutung sein.

LITERATUR

- (1) Belisario, J. C., *Jap. J. Derm.*, **72**, 721 (1962).
- (2) Colquhoun, K. G., *Brit. J. Derm.*, **39**, 346 (1927).
- (3) Epstein, S., *Arch. Derm. (Berlin)*, **164**, 304 (1931).
- (4) Hall, A. F., *Arch. Derm. (Chicago)*, **61**, 589 (1950).
- (5) Ippen, H., *Strahlenther.* (im Druck).
- (6) Kern, I., Dissert. Düsseldorf 1963.
- (7) Lynch, F. W., Lehmann, C. F., Pipkin, J. L., *Arch. Derm. (Chicago)*, **79**, 275 (1959).
- (8) Macdonald, E. J., *J. invest. Derm.*, **32**, 379 (1959).
- (9) Melczer, N., „*Praecancerosen und primäre Krebse der Haut*“, Budapest, Akademiai Kiado (1961).
- (10) Piers, F., *Brit. J. Derm.*, **60**, 319 (1948).
- (11) Richter, R., *Derm. Wschr.*, **142**, 1025 (1960).
- (12) Schreck, R., *Cancer Res.*, **4**, 119 (1944).
- (13) Werff, J. T. v. d., *J. Belge Radiolog.*, **41**, 349 (1958).

CHEMIE UND WIRKUNGSWEISE VON UV-ABSORBERN FÜR KOSMETISCHE UND TECHNISCHE ZWECKE

Dr. BRUNO T. LASSER*

Vorgetragen am 10. Mai 1963 in Wiesbaden

UV-absorbers used in cosmetics and other industrial products are surveyed. The requirements for satisfactory cosmetically useful UV-absorbers are enumerated.

Bei Versuchen mit der Bogenlampe entdeckten die Physiker Foucault und Desprez die Wirkung der UV-Strahlung auf die Haut. Die Ursache des Sonnenbrandes wurde also von Physikern sozusagen „im Saale“ entdeckt. 1858 berichtete dann der Arzt CHARCOT vom medizinischen Standpunkt her darüber (1). WIDMARK zeigte schließlich, daß die wirksame Strahlung von Glas herausgefiltert und von Quarz durchgelassen wird (2). Die ersten Sonnenschutzmittel, speziell für die kosmetische Verwendung, kamen 1928 auf den Markt. Heute werden über 50 verschiedene Lichtschutzmittel angeboten und die daraus hergestellten Fertigprodukte sind kaum mehr zu übersehen. Auf dem technischen Gebiet erfolgte der planmäßige Einsatz von UV-Absorbern kurz vor dem 2. Weltkrieg. In Kosmetik und Technik haben wir es mit zwei sehr verschiedenen Gebieten zu tun. Die Haut zeigt zwar individuell beträchtliche Schwankungen in ihrer Beschaffenheit, durch die Rasse oder den Hauttyp des betreffenden Individuums bedingt, stellt aber im ganzen eine chemisch-biologisch vergleichbare Einheit dar. Ganz im Gegensatz dazu stehen wir auf dem technischen Sektor einer Vielfalt von Stoffen gegenüber. Nennen wir nur Kunstharze, Lacke und Farbstoffe. Die wirtschaftliche Bedeutung des Lichtschutzes sowohl auf kosmetischem als auch auf technischem Gebiet ist außerordentlich groß und läßt sich auch nicht ungefähr abschätzen. Aus der Palette der technischen Produkte mögen die Kunststoffe als Beispiel dienen, da bei ihnen die meisten Forschungsarbeiten vorliegen.

Die Wirkung von UV-Strahlung auf Kunststoffe

Die Schäden, die unter Mitwirkung der UV-Strahlung eintreten, sind beträchtlich. Bei Anstrichen tritt erst eine Trübung des Lackfilmes ein, dann treten Risse und Sprünge auf und schließlich erfolgt völlige Zerstörung durch Fotooxydation. Im Bereich der Kunststoffe hat man in erster Linie mit dem Vergilben und Verspröden des Materials zu rechnen. Zur Theorie über den Einfluß des Lichtes auf Kunststoffe standen sich früher zwei unterschiedliche Auffassungen gegen-

* Anwendungstechnische Abteilung, Haarmann & Reimer GmbH, Holzminden.

über. Die eine besagte, daß durch Zusammenwirken von Lichtenergie und Sauerstoff aus der Luft Wasserstoffperoxyd gebildet würde, das dann den weiteren Abbau verursacht. Die zweite Hypothese besagte, daß Lichtschäden auf einem rein fotolytischen Effekt beruhten. Wie so häufig bei derartigen Arbeits-hypothesen zeigte sich, daß die Wahrheit in der Mitte liegt, d. h. beide Auffassungen ihre Berechtigung haben. LAUNER und WILSON untersuchten 1949 Viskosefolien unter Ultravioletteinwirkung einmal mit und einmal ohne Wasser und Sauerstoff (3). Nach diesen Forschungen läßt sich der Gültigkeitsbereich der oben geschilderten Auffassungen durch die Wellenlänge etwa abgrenzen. Auf den ersten Blick erscheint es überraschend, daß gerade das UV-Licht, das nur etwa 5 % an der Gesamtstrahlung des Sonnenlichtes ausmacht, an der Lichtschädigung so maßgeblich beteiligt sein soll. Eine einfache und einleuchtende Erklärung findet man in den Aussagen der Quantentheorie. Licht kann nur in diskreten Energiebeträgen, sog. Quanten oder mehrfachen davon, erzeugt oder vernichtet werden. Die Energie der Photonen ist abhängig von der Art der entsprechenden Wellen.

Nach dem Grundgesetz der Fotochemie kann Strahlungsenergie nur dann auf einen Stoff einwirken, wenn dieser auch dazu befähigt ist, sie zu absorbieren. Die Absorption erfolgt dabei stets in einzelnen Lichtquanten, den Photonen, durch einzelne Moleküle. SIPPEL (4) stellte grundlegende Untersuchungen über die energetischen Vorgänge bei der Lichteinwirkung an und fand: Sofern die Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes kurz genug ist, z. B. 310 m μ , was einer Energie von etwa 92 kcal./Mol. entspricht, kann der Energiebetrag der Photonen allein zur Spaltung von Makromolekülen ausreichen, unabhängig von der Temperatur und vom Sauerstoff- und Wassergehalt der Luft. Ist die Wellenlänge jedoch zu groß, z. B. 388 m μ , entsprechend 74 kcal./Mol., so sind für die Geschwindigkeit und das Ausmaß der Zerstörung die Temperatur, der Sauerstoff- und Wassergehalt der umgebenden Luft bestimmend. Hier wirkt chemische Energie durch hydrolytische und oxydative Vorgänge am Abbau mit. Der Schwerpunkt der Lichtschädigung liegt bei etwa 360 m μ , das bedeutet, daß der Einfluß von Wasserdampf und Sauerstoff recht erheblich ist und Fensterscheiben für Flaschen, Beutel und anderes Verpackungsmaterial aus Kunststoff keinen ausreichenden Schutz gewähren, da sie von dieser Strahlung nahezu 90 % durchlassen.

UV-Absorber in Polymeren

Die Polymeren, die durch UV-Absorber stabilisiert werden sollen, sind häufig farblos und transparent. Diese Stoffe absorbieren im langwelligen UV-Bereich nur einen geringen Strahlungsanteil. Setzt man solchem Material Moleküle mit einem hohen UV-Absorptionsvermögen zu, so wird dadurch die Trefferwahrscheinlichkeit der schädigenden Photonen auf die lichtempfindlichen Moleküle sehr stark herabgesetzt und somit das betreffende Substrat gegen schädigendes UV-Licht weitgehend stabilisiert. Der UV-Absorber zieht gewissermaßen die

Strahlung auf sich. Voraussetzung dafür ist natürlich, daß der eingesetzte Absorber die aufgenommene Energie in unschädlicher Weise wieder abgibt, also nicht selbst wie ein Fotosensibilisator wirkt. Dieser unerwünschte fotosensibilisierte Lichtabbau findet z. B. an Polyamid- oder Azetatfasern durch Eisenionen statt. Die meisten handelsüblichen UV-Stabilisatoren zeigen keine solchen Sekundärreaktionen. Die Anforderungen an die Lichtehttheit der für Kunststoff verwendeten UV-Absorber müssen außerordentlich hoch sein, da der Effekt über Jahre gleichmäßig erhalten bleiben soll. Für die Auswahl eines optimalen UV-Absorbers sind folgende Punkte von ausschlaggebender Bedeutung:

- a) Der UV-Bereich, gegen den das Material empfindlich ist, muß bekannt sein.
- b) Keine zu starke Verfärbung durch die Eigenfarbe des Absorbers.
- c) Verträglichkeit mit den Polymeren und sämtlichen Zusatzstoffen, die bei der Herstellung und Verarbeitung mit verwandt werden.
- d) Thermische und chemische Stabilität des Absorbers unter allen Bedingungen, denen der Kunststoff ausgesetzt ist.
- e) Toxikologische Aspekte.

Der „ideale Absorber“ sollte von 290 bis 410 m μ , also im UV-Bereich des Lichtes überhaupt keine Durchlässigkeit zeigen, um dann in seiner Charakteristikkurve steil auf 100 % zu steigen, also für die kürzesten Wellen des sichtbaren Lichtes völlig durchlässig sein. Alle technisch angewandten Absorber stellen Kompromisse zu dieser Forderung dar. Man sucht eine genügend hohe Filterwirkung für UV mit einer nicht zu hohen Konzentration an Absorber zu erreichen, weil sonst leicht eine Vergilbung sichtbar wird.

Den oben erwähnten hohen Anforderungen entsprechen praktisch bisher nur 4 Klassen von UV-Absorbern also Kunststoffstabilisatoren; es sind dies Salicylate, Benzophenone, Benztriazole und Zimtsäurederivate.

Salicylate

Zahlreiche Ester der Salicylsäure sind als UV-Absorber im Handel. Die wichtigsten Vertreter sind das Phenylsalicylat (Salol) und tert. Butylphenylsalicylat. Die erwähnten Stoffe sind praktisch mit allen Kunststoffen verträglich, jedoch wird deren Verwendung als UV-Stabilisatoren durch die kurzwellige Absorption dieser Verbindungsklasse eingeschränkt. Die reinen Salicylate absorbieren auch in ziemlich hohen Konzentrationen nur bis zu einer Wellenlänge von etwa 350 m μ . In kosmetischen Lichtschutzmitteln ist diese Charakteristik durchaus erwünscht, da die vorwiegend erythemerzeugenden Strahlen von 290 bis 320 m μ absorbiert, die hauptsächlich bräunenden Strahlen von 320 bis 400 m μ jedoch durchgelassen werden. Es sei außerdem vermerkt, daß gerade die Salicylate bei längerer Belichtung ihr Absorptionsvermögen ändern.

Benzophenone

Nahezu der gesamte UV-Bereich zwischen 290 und 420 m μ kann mit dieser Körperklasse herausgefiltert werden. Handelsübliche Produkte sind z. B.:

2,4-Dihydroxybenzophenon, 2,2'-4,4'-Tetrahydroxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon (Cyasorb UV 9®), 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon (Cyasorb UV 24®) und Dibenzoylresorcin (Dow, DBR).

Alle diese Verbindungen haben mindestens eine phenolische Hydroxylgruppe in o-Stellung zur Ketogruppe. Dies erklärt auch, warum Phenolharzpreßmassen zu den UV-beständigsten Kunstharzen zählen. Innerhalb der Benzophenone kann man zwei Gruppen nach ihrer Wirkung unterscheiden.

- a) Derivate mit einer o-ständigen Hydroxylgruppe, die praktisch farblos sind und deren Absorption bis 390 m μ reicht. Aus dieser Gruppe werden auch bestimmte Derivate in der Kosmetik eingesetzt.
- b) Verbindungen mit je einer Hydroxylgruppe in o-Stellung an beiden Benzolringen. Diese absorbieren bis hinein ins sichtbare Spektrum und zeigen deshalb eine leicht gelbstichige Farbe.

Dibenzoylresorcin

Das Dibenzoylresorcin steht in seinen Eigenschaften zwischen diesen beiden Gruppen. Seine Absorptionskurve zeigt einen flacheren Verlauf.

Benztriazole

Die Gruppe der Hydroxyphenylbenztriazole wurde etwa 1959 in die Technik eingeführt. Das Markenprodukt Tinuvin P® ist ein Alkylderivat (5). Diese Stoffe zeichnen sich durch hohes Absorptionsvermögen und einen sehr steilen Verlauf der Extinktionskurve aus. Auch die Lichtechtheit dieser Verbindungen ist sehr gut. Belichtungsversuche an Platten von Polymethacrylat und Polyesterharz mit einem Zusatz von 0,1 % des Absorbers zeigten bei der Belichtung im ATLAS Fadeometer und bei 12monatiger Bewitterung in Florida weder eine Abnahme der Absorptionskraft noch eine Vergilbung und hatten eine gleichbleibende Durchlässigkeit behalten.

UV-Absorber in der Kosmetik

Vor der Erörterung der Wirkungsweise sind folgende Fragen zu stellen: Welche Wirkung ist erwünscht a) vom Standpunkt des Verbrauchers, b) vom Standpunkt des Kosmetik-Chemikers? Gibt es das beste Lichtschutzmittel?

Der Verbraucher möchte ohne jede Nebenwirkung in kürzester Zeit eine anhaltende tiefe Bräunung erreichen. Der Kosmetik-Chemiker kennt die Nebenwirkungen wie Lichtentzündung, Verdickung der Hornschicht (Lichtschwiele)

und die damit zwangsläufig verbundene Vergröberung des Hautreliefs. Er hat aber Verständnis für den Wunsch nach Sonnenbräunung, obwohl er aus kosmetisch-dermatologischen Gründen eher zu einer künstlichen Färbung der Oberhaut mit dem seit einigen Jahren gebräuchlichen Dihydroxyaceton raten möchte. Leider ist von manchen Herstellern verschwiegen worden, daß mit dieser Art von Bräunung — wozu man auch noch einige andere Substanzen verwenden kann — kein Schutz vor Sonnenbrand verbunden ist.

Welche Eigenschaften sollen nun UV-Absorber besitzen, die sich für kosmetische Anwendungen eignen?

1. Die Substanz muß ungiftig sein, nicht primär irritierend und auch möglichst nicht sensibilisierend wirken, da recht große Hautpartien damit behandelt werden.
2. Sie muß bis zu einer Wellenlänge von 310—320 m μ genügend absorbieren. Von der etwas starren Einteilung in erythemale und melanogene Strahlung scheint man langsam wieder abzukommen. Die Praxis hat jedoch gezeigt, daß ein möglichst steiler Verlauf der Absorptionskurve in dem genannten Bereich zu den besten Ergebnissen führt.
3. Sie muß über einige Stunden fotostabil sein und sollte auch keinerlei Umlagerung erleiden, die meist mit einer Verminderung der Absorptionskraft verbunden ist.
4. Sie sollte von der Haut nicht resorbiert werden.
5. Sie darf nicht flüchtig sein.
6. Sie soll bequem in Fertigpräparate einzuarbeiten sein und darin stabil bleiben. Auf den Einfluß des Vehikels auf die Wirksamkeit von Fertigpräparaten kann hier nicht eingegangen werden.
7. Sie darf sich nicht durch Schweiß und Salzwasser zersetzen oder durch Berührung mit Sand leicht abzuwischen sein.
8. Sie soll in der Anwendungskonzentration weder unangenehm riechen noch Verfärbungen auf Haut und Wäsche hervorrufen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß kein anderes Kosmetikpräparat auf so große Hautpartien bei Menschen der unterschiedlichsten Hautbeschaffenheit aufgetragen und dann noch der Lichteinwirkung ausgesetzt wird. Das bedeutet größte Sorgfalt in allen Phasen der Entwicklung eines solchen Präparates unter Mitwirkung eines Dermatologen. Chemisch gesehen gehören die kosmetischen Lichtschutzmittel so vielen Körperklassen an, daß es unmöglich ist, irgendwelche Ordnungsprinzipien anzuwenden. Es besteht auch kein Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und Lichtschutzwirkung, da nur die Absorptionsfähigkeit der betreffenden Substanz in einem bestimmten Wellenbereich als Kriterium dient.

Stellt man eine Liste der in der Literatur erwähnten und im Handel befindlichen Mittel auf, so erhält man ein fast verwirrendes Bild, besonders da von manchen Produkten die Zusammensetzung unbekannt oder nur ungefähr bekannt ist. So läßt sich auch nicht genau feststellen, welche Lichtschutzmittel tatsächlich eingesetzt werden und welche Substanzen sich in der Praxis bewähren.

Ohne irgendeinen Anspruch auf Vollständigkeit, seien einige Lichtschutzmittel aufgezählt:

- a) p-Aminobenzoesäure und ihre Derivate (Äthyl-, Isobutyl-, Monoglyceryl-Ester), p-Dimethylaminobenzoesäure.

In der Anwendung sind diese Verbindungen wegen der Gefahr einer Parallerergie nicht unbedenklich. Im Gegensatz zu manchen anderen Autoren bemängelt HOPF die mäßige Lichtschutzwirkung (6). Ein deutlicher Nachteil ist die bei p-Verbindungen leicht auftretende Verfärbung. Die von WISKEMANN 1956 vorgeschlagenen N-alkylierten Ester weisen diese Nachteile nicht auf (7).

- b) Anthranilsäure und Derivate.

ROTHEMANN riet von der Verwendung dieser Verbindungsklasse ab (8), sie wird auch wenig angewandt, vorwiegend in Form des Menthylantranilats.

- c) Salicylsäure und Derivate.

Diese Verbindungen haben seit ihrer Einführung 1931 kaum an Beliebtheit eingebüßt und werden auch bei Kunststoffen eingesetzt. ZUBIRI wies allerdings darauf hin, daß die Absorption bis 350 m μ , also zu weit ins langwellige UV reiche (9).

- d) Zimtsäurederivate.

Diese besitzen recht günstige optische Eigenschaften und SCHNEIDER hat bei ihrer biologischen Prüfung ein (10) sehr positives Urteil abgegeben. Das kürzlich auf den Markt gekommene *Neo-Heliopan*[®] ist ein Vertreter aus dieser Verbindungsklasse (11).

- e) Dibenzalaceton und Benzalacetophenon.

Diese Verbindungen werden häufig in der Literatur erwähnt, sind aber bisher kaum angewandt worden. Im Gegensatz zu Dibenzalazin, das als Lichtschutzsubstanz 6653 Merck in verschiedenen deutschen Markenprodukten enthalten ist.

- f) Hydrochinon.

Diese Verbindung soll sich im Tierversuch nicht bewährt haben, es ist jedoch nach IPPEN nicht klar, ob bei dieser Untersuchung Hydrochinon oder Brenzkatechin geprüft wurde (12). Über den Einsatz ist nichts Näheres bekannt.

- g) Tannin und Derivate.

Obwohl die günstige wundheilende Wirkung von Tannin bei Brandwunden erwiesen ist, bestehen doch erhebliche Bedenken gegen den Einsatz als UV-Absorber. Wechselnde Qualität, Zersetzlichkeit und Flecken in der Wäsche sind

einige der Nachteile. Heute wird Tannin wohl nicht mehr eingesetzt. Mit Ausnahme der Ölsäureverbindung (Digalloylester = Solprotex®) sind die übrigen Derivate kaum gebräuchlich.

h) Antihistamine.

Die Antihistamine eignen sich recht gut als Lichtschutzmittel, allerdings bestehen Bedenken gegen ihren allgemeinen Einsatz, da Antihistamine in der Dermatologie häufig lokal angewandt werden und es zu Fotosensibilisierungen kommen kann.

i) Sulfonamide.

Diese Verbindungen werden in Deutschland gern für einen individuellen, d. h. auf den betreffenden Patienten abgestellten Lichtschutz, verordnet. Es ist zu beachten, daß nur die Natriumsalze in hydrophiler Grundlage genügend fein verteilt sind und ihre volle Wirksamkeit entfalten. Gewisse Vorsicht ist jedoch geboten, da mitunter Sensibilisierungen und Allergien beobachtet werden.

k) Naphtholsulfosäuren, 2-Naphthol-6,8-disulfosäure und 2-Naphthol-3,6-disulfosäure.

Über die Lichtschutzwirkung gehen auch hier die Meinungen auseinander.

l) Cumarin.

Von den Cumarinderivaten werden häufig genannt: Umbelliferon (7-Oxycumarin), Umbelliferonessigsäure, Aesculetin (6,7-Dioxycumarin), Aesculin (Glukosidverbindung).

Es wird immer wieder die gute Hautverträglichkeit gelobt, jedoch teilweise die zu starke UV-A-Absorption bemängelt. Immerhin sollen die Wirkstoffe in „Zeozon®“ und „Ultrazeozon®“ dieser Verbindungsklasse angehören.

m) Chinolinderivate.

Chinolinderivate werden nicht in nennenswertem Umfange eingesetzt.

n) Chinin und Derivate.

Diese sind nur noch von historischem Interesse, da sie neben Tannin zu den ältesten Lichtschutzmitteln zählen (1891). Heute werden sie wegen der häufigen Hautreizungen abgelehnt.

o) 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfosäure.

MERKEL und WIEGAND fanden bei der systematischen Untersuchung der Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und UV-Absorption, daß die Kurve der 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfosäure praktisch parallel zur Erythemkurve verläuft (13). Diese auf wirklich wissenschaftlicher Basis entdeckten Lichtschutzmittel haben ihre ausgezeichnete Wirkung und Verträglichkeit in den „Delial®“-Präparaten über lange Jahre bewiesen. Von Unverträglichkeiten wurde bisher nicht berichtet.

p) Silikonöle.

Neuerdings sind sog. „Silikonsalicylate“ bekanntgeworden, das sind Silikonöle, deren Endgruppen mit Salicylsäure verestert wurden (14). Ob sich dieser Verbindungstyp in der Praxis bewährt, ist noch abzuwarten.

q) Acrylo-Nitrile.

1962 wurde aus den USA (z. B. AT 539, Antara) über Acrylo-Nitrile in Kosmetik-Produkten berichtet.

Zum Schluß sei noch einmal deutlich ausgesprochen, daß es das ideale Lichtschutzmittel noch nicht gibt. Jedes Präparat stellt einen Kompromiß dar zwischen Absorption schädlicher Strahlungsmengen und erwünschter bräunender Strahlung. Um die Gefahr einer Lichtschädigung in mäßigen Grenzen zu halten, helfen zwar die verschiedenen Lichtschutzmittel, doch bleibt es in hohem Maße dem Geschick und der Einsicht des einzelnen Verbrauchers überlassen, dieses Ziel zu erreichen.

Zusammenfassung

Nach einer kurzen Erläuterung der Lichtschäden an Kunststoffen unter Mitwirkung von Feuchtigkeit und Sauerstoff werden eine Reihe von Forderungen genannt, die an Lichtschutzmittel für Kunststoffe zu stellen sind. Lichtschutzmittel für Kosmetikpräparate werden aufgezählt und dabei Vor- und Nachteile einzelner Substanzen erwähnt.

LITERATUR

- (1) Charcot, C., *Compt. rend. soc. biol.*, 10 (2), 63 (1858).
- (2) Widmark, E. J., *Beiträge zur Ophthalmologie* (1891).
- (3) Launer, H. F., Wilson, W. K., *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 958 (1949).
- (4) Sippel, A., *Kolloid.-Z.*, 112, 80 (1949), 113, 74 (1949), 127, 79 (1953).
- (5) Lieferfirma: J. R. Geigy AG, Basel.
- (6) Hopf, G., *Med. Klin.*, 38, 529 (1942).
- (7) Wiskemann, A., Zimmermann, P., *Strahlenther.*, 99, 470 (1956).
- (8) Rothemann, K., *Zschr. Hautkrh.*, 8, 137 (1950).
- (9) Zubiri, A., *Actas derm. sifiliogr.*, 45, 324 (1954).
(ZH. 91, 59 (1955).
- (10) Schneider, W., Berg, A., Mirus, R., *Zschr. Hautkrh.*, 18, 171 (1956).
- (11) Lieferfirma: Haarmann & Reimer, Holzminden.
- (12) Ippen, H., „Lichtschäden und Lichtschutz durch Kosmetika“, Hüthig-Verlag, Heidelberg (1957), p. 54.
- (13) Merkel, E., „Medizin und Chemie“ (IG-Farben) IV, 528—537 (1942).
DRP 676 103 v. 25. 5. 1939 (IG-Farben, Merkel und Wiegand).
- (14) Currie, C. C., Gergle, R. C., *Journ. Soc. Cosm. Chem.*, 8, 234 (1956).

ZUR PHYSIKALISCHEN METHODE DER AUSWAHL VON LICHTSCHUTZMITTELN

Dr. LUDWIG-WILHELM MASCH*

Nach einem Vortrag, gehalten am 10. Mai 1963 in Wiesbaden

Transmission is not a useful criterion of the effectiveness of sunscreen agents. The extinction is more useful but abstract. For this reason it is recommended to specify the "critical layer thickness".

Vor sieben Jahren wurde die Frage einer geeigneten Prüfungsmethode von Lichtschutzmitteln sehr lebhaft diskutiert. Die damals aktuellen Unterschiede der Betrachtungsweise bestehen zwar nach wie vor. Wir sehen aber heute keine Gegensätze mehr.

Die erste Auswahl der Substanzen, die als Strahlenfilter in Frage kommen, wird mit Hilfe der UV-A-Absorptionskurven getroffen. „Der Hersteller wird dann immer noch die biologische Methode benutzen müssen, um an seinem fertigen Präparat die Richtigkeit seiner Auswahl zu prüfen und den Einfluß der eingangs erwähnten kosmetischen Eigenschaften seiner zusätzlichen Komponenten zu studieren.“ Diesen Satz von 1956 (1) können wir wohl heute noch voll anerkennen.

Darauf weist auch die neueste Auflage des HARRY hin: „In general these methods involve a preliminary sorting out of materials by means of spectrophotometric tests. The ultimate test can be made by means of carefully controlled user tests.“ (2).

Hervorgehoben werden sollte noch einmal die Stärke des Schutzfilmes. Ich habe seinerzeit eine kritische Schichtdicke von 2—7 μ empfohlen. SCHULZE spricht von einem Lichtschutzquotienten von 3—3,5. Höhere Werte sind abzulehnen, weil sonst keine Gewöhnung der Haut an das Licht mehr möglich ist und jede natürliche Bräunung ausbleibt. IPPEN und LASSER haben dieses Thema schon anklingen lassen. Aber wir machen kosmetische Präparate und keine Arzneimittel. Nur für bestimmte medizinische Zwecke sind höhere Quotienten angebracht — dabei sehen wir von speziellen Fällen ab, wie z. B. Präparaten für eine nicht eingewöhnte Truppe in den Tropen oder Gletscherpräparaten, die jede Strahlung total ausschließen sollen.

Noch ein Wort zur kritischen Schichtdicke, die für uns in der Praxis eine Rolle spielt. Wir kennen in der Kosmetik nicht sehr viele Prüfungsmethoden, mit deren Hilfe wir unsere Befunde in exakten Zahlen angeben können. Die Wirkung von

* P. Beiersdorf & Co. A.-G., Hamburg 20.

Lichtschutzmitteln bietet hierfür eine der wenigen Möglichkeiten, sei es bezüglich der Verwendung des Lichtschutzquotienten für das fertige Präparat, sei es bezüglich der Absorption in bestimmten Phasen der Entwicklung. Es lohnt nur, Substanzen biologisch zu prüfen, bei denen wir vorher wissen, daß sie absorbieren; andere Substanzen brauchen wir nicht erst zu untersuchen.

Es ist erstaunlich, wie wenig von dieser so exakten Methode Gebrauch gemacht wird. Sowohl in der Werbung für Lichtschutzpräparate wie auch bei den Offerten der Lichtschutzsubstanzen finden wir immer wieder die Angabe der Durchlässigkeit ohne Mitteilung der Konzentration. Solche Angaben sind völlig sinnlos. Oder man bezieht sich auf Dosierungen, die jenseits jeder Realität liegen. Ich denke z. B. an die kürzlich erschienene Reklame eines bekannten Präparates, bei der es heißt, daß 73 % der bräunenden Strahlung durchgelassen und 80 % der schädlichen Strahlen absorbiert würden. Niemand erfährt, auf welche Schichtdicke sich das bezieht. Außerdem könnte der Verbraucher auch nichts damit anfangen, wenn sie genannt wäre. Er weiß nämlich nicht, wie dick er selbst das Präparat in der Praxis auftragen würde. Ist die Schicht doppelt so stark wie die ungenannte gemessene, so sind die Durchlässigkeiten 73 % von 73 % = 53 %, bzw. 20 % von 20 % = 4 %. Bei der halben Schichtdicke lauten die Zahlen $0,73^{1/2} = 0,85$, bzw. $0,20^{1/2} = 0,45$. Wir haben also:

Tabelle I

Schichtdicke	D ⁰ %		E	
	UV-A	UV-B	UV-A	UV-B
$\frac{1}{2}$ a	85	45	0,07	0,35
a	73	20	0,14	0,70
2 a	53	4	0,28	1,40

Was sagen uns die Durchlässigkeitswerte? Nichts! Rechnen wir sie dagegen in die Extinktionen um, so haben wir den Vorteil der Proportionalität mit der Schichtdicke (Tab. I). In unserem Beispiel bliebe dann allerdings immer noch der Verdacht übrig, daß die Schichtdicke nicht genannt wurde, weil sie ganz unreell ist und nur möglichst günstige Prozentzahlen ergeben sollte.

Nicht viel besser sind manche Angebote von Lichtschutzsubstanzen an die kosmetische Industrie. Durchlässigkeitskurven sollten wir einfach zurückweisen, denn bei ihnen gehen die Werte unter 5 % meist in der Abszisse unter. Man hat überhaupt keine Vergleichsmöglichkeiten: oft beziehen sie sich auf irgendwelche hergeholten Konzentrationen, vielleicht gar auf Gewichtsprozente bei Lösungsmitteln verschiedenen spezifischen Gewichtes. Warum sollen wir uns die Mühe machen, diese Angaben umzurechnen, um die verschiedenen Substanzen korrekt miteinander vergleichen zu können, wenn es Standardbedingungen gibt?

Wir haben in der Extinktion eine klare, leicht vergleichbare Zahl. KUMLER (3) hat 1952 den „sunscreen index“ vorgeschlagen. Er versteht darunter die Extinktion einer 1 %igen Lösung bei 308 m μ .

Die Extinktion ist aber anscheinend für viele von uns ein zu abstrakter Begriff. Sie glauben, sich unter der Durchlässigkeit etwas vorstellen zu können, nehmen in Wirklichkeit aber in Kauf, daß sie ständig im unklaren bleiben.

Deshalb wurde vor 7 Jahren der Vorschlag gemacht, die Extinktion in etwas durchaus Vorstellbares umzudeuten, und dieser Wert als „kritische Schichtdicke“ S bezeichnet (1). S gibt an, mit wieviel μ ein Präparat aufgetragen werden muß, damit 10 % des eingestrahnten Lichtes durchgelassen werden.

Da $S = \frac{10}{E}$ ist, haben wir eine einfache mathematische Beziehung. E wird gemessen in einer 1-cm-Küvette bei einer Verdünnung von 1 : 1000. Prüfen wir statt eines Präparates eine Lichtschutzsubstanz, so schreiben wir außerdem vor, daß deren 1 %ige Lösung verdünnt werden soll.

Damit haben wir so eindeutige und gleichzeitig verständliche Standardbestimmungen geschaffen, wie wir sie uns besser nicht wünschen können. Wenn wir bei der Darstellung einer Extinktionskurve Logarithmenpapier verwenden, so haben wir außerdem noch den Vorteil, beim Vergleich von Präparaten mit unbekannter Konzentration parallele Kurven für gleiche Lichtschutzsubstanzen zu bekommen, da die E- bzw. S-Werte nicht durch einen Faktor verzerrt, sondern durch einen Summanden verschoben werden.

Sie finden das alles in der Literatur (1, 4). Einige Firmenprospekte halten sich auch an diese Standardmethode. Durchlässigkeitskurven x-beliebiger Konzentrationen lassen dagegen den Verdacht aufkommen, daß die Lieferfirmen keinen Wert auf übersichtliche und exakte Angaben legen.

Die neueste Auflage des HARRY (2) bringt noch ein Diagramm von PERNICH und GALLAGHER (5) aus dem Jahre 1950, das klarer als alle Worte zeigt, wie wenig mit der Durchlässigkeit anzufangen ist. Erkennen kann man nur die Form der 0,01 %-Kurve des Äthyl-p-dimethylaminobenzoats. Die Kurven höherer Konzentrationen von 0,1 und 0,5 % verschwinden in der Abszisse. Rechnen wir die dem Diagramm entnommenen Werte auf Extinktionen um, so ist es völlig gleich, welche Konzentrationen wir auftragen; alle Kurven sind parallel. Wir können durch Verschiebung der Kurve 0,01 % um eine Zehnerpotenz auf 0,001 % (= 1 %, 1 : 1000) und Addition von lg 2 (0,5 cm Küvettenlänge auf 1 cm) unsere Standardbedingungen erreichen und finden für 305 m μ eine kritische Schichtdicke von ca. 30 μ . Wir erkennen sofort, daß wir mit 5 % dosieren müssen, um auf ca. 6 μ zu kommen. Diese kritische Schichtdicke haben wir oben als normal bezeichnet.

Entnehmen wir der erwähnten Publikation (1) die Extinktionskurve für p-Aminobenzoessäure, so erkennen wir mit einem Blick die höhere Extinktion, die

z. T. durch die geringere Größe der Moleküle bedingt wird, gleichzeitig aber die ungünstigere Lage des Maximums, das sich fast außerhalb der Sonnenstrahlung befindet. Hier spielt die Methylierung der Aminogruppe eine Rolle. Hat man aber verschiedene Alkylester derselben Säure, so hängt die Höhe der Extinktion nur noch vom Molekulargewicht ab, das man bei logarithmischer Darstellung direkt aus der Lage der parallelen Kurven entnehmen kann. Durchlässigkeitskurven würden diesen Effekt völlig vertuschen.

Abschließend sei bemerkt, daß wir den Einfluß verschiedener Medien auf die physikalisch ausgesuchten Lichtschutzsubstanzen selbstverständlich nur biologisch prüfen können. Ob ein Öl oder eine Emulsion besser wirkt, kann die besprochene Methode nicht beantworten.

Für den biologischen Befund des niedrigen Lichtschutzquotienten der Öle haben wir noch keine Erklärung. In einem Öl ist die Substanz vollständig gelöst und als geschlossener Film gleichmäßig verteilt. Man sollte also eigentlich einen besonders hohen Quotienten erwarten.

LITERATUR

- (1) Masch, L.-W., *Parfümerie und Kosmetik*, 37, 609 (1956).
- (2) Harry, R. G., „*Modern Cosmeticology*“, London, Leonard Hill (1962), Vol. 1, p. 210.
- (3) Kumler, W. D., *J. Amer. Pharm. Assoc. Sci. Edit.*, 41, 493 (1952).
- (4) Jellinek, J. S., „*Kosmetologie*“, Heidelberg, Dr.-Alfred-Hüthig-Verlag (1959), p. 362.
- (5) Pernich, P., Gallagher, M., *J. Soc. Cosm. Chem.*, 2, 92 (1950).

Diskussion

Dr. WILMSMANN: Kann eine Emulsion deshalb besser wirken als ein Öl, weil sie aus einer Fülle lichtbrechender Teilchen besteht, so daß ein großer Teil des eingestrahnten Lichtes reflektiert wird und gar nicht zur Einwirkung kommt?

Dr. MASCH: Ich glaube nicht, daß eine Emulsion besser reflektiert als ein Öl. Die Emulsion bricht sehr schnell zusammen, nachdem sie auf die Haut aufgetragen ist.

Dr. WILMSMANN: Sie stellt aber doch einen Weißkörper dar.

Dr. MASCH: Weiß ist sie wegen der Lichtbrechung. Einen echten Weißkörper hätten Sie, wenn die Creme z. B. mit Titandioxid gefüllt wäre. So aber haben Sie nur einen scheinbaren Weißkörper, bei dem die Lichtbrechung von den Partikelchen abhängt. Sobald die Emulsion zusammenbricht, ist auch der Weißkörper verschwunden.

Prof. SCHULZE: Gegen diese Annahme spricht auch, daß eine wäßrige oder wäßrig-alkoholische Lösung ebenfalls besser wirkt, als ein Öl. Auch ich habe mir das bislang so erklärt, daß ein Film auf der Haut bleibt.

Im übrigen freue ich mich, daß die kritische Schichtdicke hier noch einmal zur Sprache gekommen ist. Wenn Sie diese nun noch koppeln mit der Lage des optimalen Maximums der Extinktionskurve, wenn Sie also festlegen, daß die kritische Schichtdicke bei 310 m μ gemessen werden muß, dann wäre das die ideale Lösung zur Beschreibung eines Lichtschutzmittels, bzw. der objektiven Beschreibung der Substanz, die den Hersteller interessiert.

Dr. MASCH: Wenn man keine Kurve über einen größeren UV-Bereich braucht, genügt selbstverständlich die Messung der Standardwerte bei 310 m μ .

Dr. IPPEN: Man muß sicher damit rechnen, daß ein nicht unbeträchtlicher Teil des Lichtschutzmittels in die Haut eindringt, und zwar in die Hornschicht. Die Lichtschutzwirkung könnte um so stärker sein, je besser die Hornschicht gequollen ist, was weitgehend vom Wassergehalt des Präparates abhängt. Wir können das Präparat nicht beliebig dick auftragen. Das Wesentliche ist nicht die Begrenzung der Schicht nach oben, sondern nach unten, d. h. wie weit das Filter in die Hornschicht hineingeschleppt wird. Hier könnte ein wesentlicher Punkt der grundlagenabhängigen Lichtschutzwirkung liegen. Damit wäre unter Umständen zu erklären, weshalb der biologische Versuch anders ausfallen kann, als nach der kritischen Schichtdicke zu erwarten wäre.

Dr. MASCH: Wenn die Wirkung des Lichtschutzmittels von der Quellung der Haut abhängt, dann entfernen wir uns bei den Laborbedingungen immer mehr von der Praxis. Ein Lichtschutzmittel wird in den Bergen und am Strand einerseits von denen gebraucht, die nicht baden; am Strand wird es aber auch von denen benutzt, die stundenlang im Wasser gewesen sind. Deren Haut ist sicher stärker gequollen, als nur nach Anwendung einer wasserhaltigen Emulsion. Somit komplizieren sich die Bedingungen, unter denen ein Lichtschutzmittel wirkt. Es müßte also auch ein entscheidender Unterschied sein, ob man ein Öl auf die gequollene Haut oder auf die trockene Haut aufträgt.

Dr. IPPEN: Meine Vorstellung vom Quellungszustand simplifiziert die Situation natürlich erheblich. Bei den Versuchen müssen wir die Haut unter Standardbedingungen betrachten und als einzigen quellenden Faktor unser Präparat ansehen — sei es direkt durch die Emulsion, sei es aber auch als Öl, das zu einer Feuchtigkeitsstauung und dadurch zu einer Hornquellung führen kann. Die Quellung beim Baden usw. macht die ganze Angelegenheit zu unübersichtlich.

Dr. LANGE: Bei der Vorauswahl auf Grund der physikalischen Extinktionskurve muß man berücksichtigen, daß die Lösungsmittel das Extinktionsmaximum erheblich verschieben können. Dieser Punkt wurde heute nicht angeschnitten. Er ist meßtechnisch manchmal schwierig zu erfassen, weil wir mit Lösungsmitteln verdünnen, die nichts mit dem Präparat zu tun haben.

Dr. MASCH: Wenn Sie diese Verschiebung des Maximums kontrollieren wollen, so können Sie bei einzelnen Präparaten, z. B. bei einem Öl oder einer alkoholischen Lösung mit dem eigenen Vehikel verdünnen. Dann entfällt dieser Einwand.

Dr. LANGE: Bezüglich der Filmbildung möchte ich darauf hinweisen, daß Silikonöl dazu neigt, auf der Haut Kügelchen zu bilden, die sich fotografisch wie Quecksilberkügelchen darstellen, so daß man nicht mit einem Film rechnen kann.

Dr. WILMSMANN: Würden Sie daraus die Konsequenz ziehen, daß man möglichst gut spreitende Öle verwenden müßte, um einen homogenen Film zu bekommen?

Dr. LANGE: Ja. diese Forderung würde ich stets an ein Öl oder an die Fettphase einer Lichtschutzemulsion stellen.

Dr. TRONNIER: Der Lichtschutzstoff wird in der Fettphase gelöst. Die Haut gibt Wasser ab. Man kann an einer Vaselinschicht nachweisen, daß sie einfach durch Feuchtigkeit porös wird. Durch die Löcher tritt das Licht hindurch.

Jeder von uns weiß, daß die Menschen ganz verschieden empfindlich sind. Verbraucher mit der höheren Lichtempfindlichkeit bekommen einen Sonnenbrand, während andere sich beklagen, daß sie nicht braun werden. Da gibt es nur die Möglichkeit, mit verschiedenen Zubereitungen und Stärken den ganzen Bereich abzudecken.

Nun möchte ich einmal etwas ganz Ketzerisches sagen: Nach unseren bisherigen Vorstellungen soll ein gutes Lichtschutzmittel UV-B absorbieren und UV-A durchlassen. Die Leute wollen braun werden. Die natürliche Bräunung ist die UV-B-Bräunung. Warum wollen wir eigentlich UV-A durchlassen?

Dr. IPPEN: Ich habe ursprünglich unter dem Eindruck der direkten Pigmentierung, die man tatsächlich nachweisen kann, auch dahin tendiert, die Kurven als optimal anzusehen, die einen steilen Abfall zum Langwelligen zeigen. Ich weiß aber, daß ein Präparat mit einem hohen Schutzfaktor, das diesen steilen Abfall zeigte, auf ein Drittel seiner Wirkungsintensität herabgesetzt werden mußte mit der Begründung, daß die Verbraucher nicht genügend braun wurden. Im UV-A hat diese Herabsetzung gar nicht viel ausgemacht, wohl aber im UV-B. Man nimmt also ein unbemerktes Erythem in Kauf, um ausreichend braun zu werden. Die direkte Pigmentierung spielt mengenmäßig für den Mitteleuropäer keine große Rolle

Prof. SCHULZE: Prinzipiell kann man folgendes sagen: Braun wird man nur im Anschluß an ein Erythem oder durch die sekundäre Pigmentierung, die man ohne Erythem durch das UV-B erhält. Das Braun, das durch die Direktpigmentierung des UV-A entsteht, ist unschön und nicht erwünscht. Ich glaube, das ist ein Erfahrungsgrundsatz, den man hier als endgültig gesichert hinstellen kann. Das entspricht der Forderung, den Lichtschutzfaktor nicht höher als 3 zu wählen, weil sonst der Selbstschutz des Körpers vollständig unterbunden würde. Viele Präparate absorbieren die Strahlung so sehr, daß man zwar einen ausgezeichneten Schutz bei Skifahrten über den Gletscher hat, an der See aber gar nichts gewinnt. Denn an dem Tage, an dem man das Lichtschutzmittel einmal nicht verwendet, bekommt man einen schrecklichen Sonnenbrand. Man will mit dem Lichtschutzmittel auch die Gewöhnung des sonnenhungrigen Menschen erreichen.

BEMERKENSWERTE EIGENSCHAFTEN EINER NEUARTIGEN TENSIDGRUPPE

Dipl.-Chem. HELMUT HOFFMANN*

Vorgetragen am 11. Mai 1963 in Wiesbaden

The preparation of derivatives of the readily available half-esters of sulfosuccinic acid is described. Their physical properties, lathering power, dermatological action, and behaviour towards enzymes are discussed.

Im Laufe der Zeit werden immer mehr Tenside oder Tensidgruppen beschrieben und patentiert, so daß selbst der Fachmann das Gebiet kaum mehr überblicken kann.

Demgegenüber hat aus kalkulatorischen, verarbeitungstechnischen und anwendungstechnischen Gründen doch nur eine relativ beschränkte Anzahl von Tensiden wirtschaftliche Bedeutung erlangt.

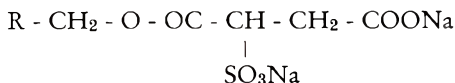
Von diesen wiederum kommt nur eine recht bescheidene Zahl auf Grund ihrer besonderen Eigenschaften und ihrer Verträglichkeit für den Einsatz in Kosmetik und Parfümerie in Frage.

Die Basis der Variationsmöglichkeit, die einem Kosmetik-Chemiker bei der Ausarbeitung seiner Produkte zur Verfügung steht, ist daher trotz der Überfülle des Angebotes recht klein.

Es wäre deshalb begrüßenswert, wenn sich diese Basis durch gut verträgliche und preiswerte Substanzen erweitern ließe.

VALLÉE (1, 2, 3) berichtete in den fünfziger Jahren über eine Gruppe von Tensiden, die einige bemerkenswerte Eigenschaften und besonders gute Verträglichkeit haben sollen.

Es handelte sich hierbei um Sulfobernsteinsäurehalbesterderivate, denen folgende Strukturformel zugeschrieben wird:



Diese Verbindungen dürfen nicht mit Sulfobernsteinsäurediesterprodukten verwechselt werden, die wegen ihrer extrem hohen Netzkraft vor allem in der

* REWO Chemische Fabrik GmbH., 6497 Steinau, Kreis Schlüchtern.

Textilveredelung geschätzt werden, deren hydrophile Gruppe jedoch strukturmäßig in der Mitte des Moleküls angeordnet ist.



Über die hervorragende Netzkraft der Sulfobernsteinsäurediester und deren technische Verwertung berichtete z. B. CARYL (4) 1941.

Auch auf die Sulfobernsteinsäurehalbester (später kurz SB-Produkte genannt) wird in Patenten von EPSTEIN (5), KATZMANN (6) und JAEGER (7, 8) schon in den dreißiger Jahren hingewiesen.

Während die Sulfobernsteinsäurediester wegen ihrer markanten Netzeigenschaften, trotz hohen Preises, für Spezialeinsatzgebiete eine gewisse wirtschaftliche Bedeutung erlangten, gerieten die Sulfobernsteinsäurehalbester wie so viele andere Tenside etwas in Vergessenheit.

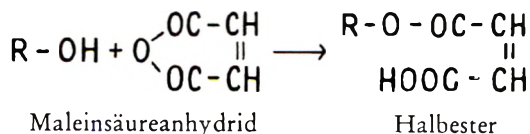
Der hohe Preis der Substanzen war vor allem durch eine Komponente bedingt, die zur Herstellung der SB-Derivate notwendig war, und zwar durch das Maleinsäureanhydrid. Dieses Produkt wurde nun in letzter Zeit von der Kunststoffindustrie in steigendem Maße eingesetzt und die Erzeugungskapazität dementsprechend ausgeweitet.

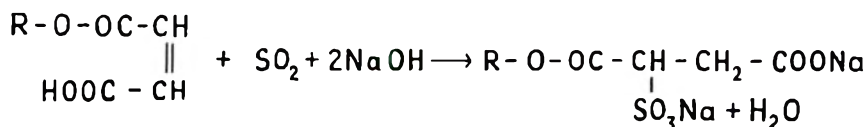
So kam es, daß der Preis innerhalb weniger Monate auf nahezu ein Viertel absank, wodurch eine wesentliche Voraussetzung zur rationellen Herstellung von SB-Produkten gegeben war.

Es erschien deshalb eine genaue Betrachtung dieser Produktenklasse auf ihre verschiedenen Eigenschaften besonders im Hinblick auf Einsatzmöglichkeiten in der Kosmetik und Parfümerie zweckmäßig. Einige der hierbei gewonnenen Erkenntnisse seien nachfolgend erläutert:

Darstellung

SB-Produkte entstehen in theoretisch klar beschreibbarer Reaktion durch molare Umsetzung von hydroxylgruppenhaltigen Substanzen, die hydrophoben Charakter aufweisen, wie etwa Fettalkoholen, Fettsäurealkylolamiden und ähnlichen Produkten, mit Maleinsäureanhydrid, nachfolgender Behandlung mit SO_2 und entsprechender Neutralisation.





Halbester

Sulfobernsteinsäurehalbester (Na-Salz)

Die endständigen elektro-negativen Gruppen lassen bei geeigneter Auswahl der hydrophoben Reaktionskomponente ein ausgeprägtes Tensidverhalten erwarten.

Die Durchführung der Reaktion bereitet trotz ihres theoretisch glatten Ablaufes einige Schwierigkeiten, da störende Diesterbildungen und unerwartete Umsetzungen mit Nebenprodukten zu abweichenden Endprodukten führen können, so daß exakte Reaktionsbedingungen einzuhalten sind, die von Fall zu Fall ermittelt werden müssen.

Die Zahl der theoretisch möglichen SB-Umsetzungs-Produkte ist infolge der schonenden Reaktion noch größer als die konventioneller Sulfierungen. Deswegen wurden einige Prototypen für die Untersuchungen ausgewählt, und zwar die SB-Produkte aus Fettalkoholen (kurz SB-F genannt), Fettalkoholpolyglykoläthern verschiedenen Äthoxylierungsgrades (SB-FA), Monoalkylolamiden (SB-MA) und aus Alkylolamidpolyglykoläthern (SB-Z).

Tabelle I

SB-Prototypen

SB-F	aus Fettalkoholen	SB-F C ₁₂ -C ₁₄ z. B. aus Laurylalkohol
SB-FA	aus äthoxylierten Fettalkoholen	SB-FA C ₁₂ -C ₁₄ /2 AeO aus Laurylalkohol + 2 AeO
SB-MA	aus Monoalkylolamiden	SB-MAL aus Laurinsäuremonoäthanolamid
SB-Z	aus anäthoxylierten Alkylolamiden	

Die sich gleichfalls anbietenden Verbindungen aus Isooctyl- bzw. Isononylphenolen sowie Isotridecylalkoholen wurden zunächst wegen der noch etwas unklaren Verhaltensweise im biologischen Abbau zurückgestellt.

Chemisch-technologisches Verhalten

Im allgemeinen lassen sich SB-Produkte unschwer in Konzentrationen von 40 bis 50% WAS herstellen, wobei die SB-F- und SB-MA-Typen helle Pasten sind, die Fettalkoholsulfatpasten stark ähneln, während die SB-FA-Typen transparente Pasten oder klare Lösungen und die SB-Z-Derivate viskose Flüssigkeiten darstellen.

SB-Produkte lösen sich leicht und klar in Wasser auf, sofern die Konzentration nicht zu hoch ist.

Die Löslichkeit der SB-Polyglykolätherderivate ist entsprechend höher.

Nach Erwärmung eventuell verbleibende leichte Trübungen deuten auf geringe Mengen meist inerter Nebensubstanzen hin, die im praktischen Einsatz nicht stören.

Die Anhäufung von hydrophilen Gruppen bedingt ein mehr elektrolytartiges Verhalten der SB-Derivate, deren viskoses Zwischenstadium beim Verdünnen oder beim Erwärmen wenig in Erscheinung tritt, so daß pastenartige Konzentrate rasch in liquidere Lösungen übergehen. Bei Verbindungen, die Äthylenoxydgruppen enthalten, ist der viskose Bereich etwas ausgeprägter.

Reine Produkte der SB-Klasse sind praktisch geruchlos; der pH-Wert nicht korrigierter Endprodukte liegt überwiegend im schwach-sauren Bereich um etwa 6.

SB-F- und SB-MA-Produkte wurden auf ihr sprühtechnisches Verhalten hin überprüft. Es wurde festgestellt, daß sie sich bei Temperaturen um 200° C leicht zu weißen, praktisch 100%igen, wenig staubenden Pulvern mit hartem Korn versprühen lassen.

Die entstehenden Pulver haben ein erstaunlich hohes Schüttgewicht von 250 bis 300 g/l und sind nicht hygroskopisch.

Das hohe Schüttgewicht erleichtert Kombinationen mit Buildersubstanzen, die durch einfaches Mischen in trockenem Zustand hergestellt werden können, ohne daß Separierungen durch Unterschiede im spezifischen Gewicht erwartet werden müssen.

Dermatologisches Verhalten

Von besonderem Interesse ist für den Kosmetik-Chemiker das Verhalten gegenüber der menschlichen Haut und mögliche Schleimhautirritationen.

Es wurden zunächst Epikutan-Läppchen-Teste vorgenommen, und zwar mit dem Typ SB aus Kokosmonoäthanolamid (kurz SB-MAC), einem SB-FA-Typ mit 1 — 2 Molen Äthylenoxyd, abgeleitet vom C₁₂-C₁₄-Alkohol (SB-FA C₁₂-C₁₄ 1 — 2 AeO) und einem SB-Z-Produkt. Im Vergleich hierzu wurde Lauryläthersulfat geprüft.

Es wurden Lösungen verwendet, die 5 und 10% Aktivsubstanz enthielten. Diese wurden 48 Stunden bzw. 5 Tage einwirken gelassen.

In allen Fällen verliefen die Versuche völlig negativ, und es konnten keinerlei Irritationen festgestellt werden, so daß empfindlichere Prüfmethode zur Anwendung gelangen mußten.

Zu diesen Zweck wurden Kaninchenaugenteste, modifiziert nach Neumann und Aalbers (9), durchgeführt. Dabei wurde ein handelsübliches Fettalkoholsulfat als Vergleichssubstanz mitgeprüft. Dessen Reizeffekt wurde mit 100% angesetzt und hierauf die Reizwerte der geprüften Substanzen bezogen.

Tabelle II

Reizwirkung verschiedener Tenside

	Reizwirkung
Fettalkoholsulfat (Bezugssubstanz)	100 0/0
Undecylensäurepolydiäthanolamid (UPDA)	85 0/0
Undecylensäuremonoäthanolamid (UMÄ)	24 0/0
SB-MAL (aus Laurinsäuremonoäthanolamid)	42 0/0
SB-MAU (aus Undecylensäuremonoäthanolamid „SBU“) (10) . .	19 0/0

Zum Einsatz gelangten 1, 2 und 4 0/0ige Lösungen.

Aus dieser Serie, die zunächst hauptsächlich der Überprüfung der Verträglichkeit von Undecylensäureprodukten galt, die in diesem Zusammenhang erhöhtes Interesse besitzt, kann festgestellt werden, daß der Typ SB-MAL nur 42 0/0 und der Typ SB-MAU („SBU“) sogar nur 19 0/0 des Reizeffektes von Fettalkoholsulfat aufwies.

Die Produkte mit der Laurin- und der Undecylensäurekette waren ausgewählt worden, da man von ihnen die geringste Verträglichkeit erwarten konnte. Hier zeigt sich das außergewöhnliche Verhalten des SB-U-Typs, der einen unerwartet niedrigen Reizwert zeigt.

Unabhängig davon wurde nach der Methode von DRAIZE (11) eine Versuchsserie angesetzt, und zwar mit SB-Derivaten des Typs SB-MAC, SB-FA C₁₂-C₁₄ mit 1 — 2 AeO, SB-FA C₁₂-C₁₄ mit 3 AeO, SB-Z und als Vergleich das wegen guter Verträglichkeit verbreitet eingesetzte Lauryläthersulfat.

Bei dieser Prüfung wurden 20 0/0ige Lösungen der Substanzen eingesetzt, und die Schäden an der Hornhaut, an der Iris sowie an den Schleimhäuten registriert und nach dem Draize-Schlüssel ziffernmäßig bewertet. Höhere Zahlen zeigen schlechtere Verträglichkeit an. Die Messungen wurden bis zu 7 Tagen ausgedehnt. Um bessere Übersicht zu wahren, werden hier die Summen der Reizzahlen über den gesamten Prüfungsbereich wiedergegeben.

Tabelle III

Reizteste

Produkt	Summe der Reizzahlen								Tage	
	Stunden									
	1	2	4	6	24	48	72		4	7
Lauryläthersulfat	12	14	14	16	20	26	25		20	0
SB-MAC	12	12	14	12	4	0	0		0	0
SB-FA C ₁₂ — ₁₄ /1 — 2 AeO	12	12	12	10	20	8	0		0	0
SB-FA C ₁₂ -C ₁₄ /3 AeO	6	6	6	6	4	0	0		0	0
SB-Z (SB-MA + AeO)	4	4	2	2	0	0	0		0	0

Konzentration: 20 0/0 WAS

Ganz allgemein zeigt sich bei SB-Derivaten ein schnelleres Abklingen der Reizeffekte sowie eine graduell deutlich abgestufte geringere Reizwirkung zu den höher äthoxylierten Typen hin mit einem absoluten Minimum beim Typ SB-Z. Ähnlich niedrige Reizwerte wurden nur bei bestimmten Ampholytkörpern gefunden.

Verhalten gegenüber Enzymen

Um sicherzugehen, daß hier keine zufälligen Ergebnisse vorlagen, wurden Verträglichkeitsversuche nach einer vierten Methode, und zwar durch Bestimmung des Saccharasehemmungswertes, durchgeführt.

Diese beruht im wesentlichen auf der Feststellung, daß anionaktive Tenside unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen die Wirksamkeit von Enzymen offenbar durch Denaturierung des eiweißartigen Apo-Enzyms graduell verschieden beeinflussen können. Die Stärke des Hemmeffektes scheint mit der Reizabstufung in Draize-Testen bzw. Hautirritationstesten weitgehend parallel zu laufen.

Die Saccharase ist hierbei durch polarimetrische Messung des Rohrzuckerabbaues sehr leicht in ihrer Wirksamkeit zu überprüfen. Dadurch ist die Möglichkeit zu schnellen orientierenden Versuchen gegeben.

Der Enzymhemmwert ist also eine Maßzahl für die Denaturierung von Eiweißkörpern und für die Hemmung von Hautenzymen, die für deren Lebensvorgänge wichtig sind.

Tabelle IV

Enzymhemmwerte

Lauryläthersulfat	98	% Hemmung
SB-F C ₁₂ -C ₁₄	87	% Hemmung
SB-FA C ₁₂ -C ₁₄ (1—2 Mol AeO)	34	% Hemmung
SB-FA C ₁₂ -C ₁₄ (3 Mol AeO)	3	% Hemmung
SB-Z (SB-MA plus AeO)	0,5	% Hemmung
SB-MAL	1	% Hemmung
SB-MAU („SBU“)	0,5	% Hemmung
Mischung Lauryläthersulfat / SB-Z (9 : 1)	18	% Hemmung

Bei den Versuchen kamen 0,01-molare Lösungen zum Einsatz.

Die gefundenen Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Draize-Testen der vorhergehenden Versuchsreihe und bestätigen die ungewöhnliche Milde der SB-Z- und SB-U-Derivate sowie des SB-FA C₁₂-C₁₄/3 AeO-Typs.

Bemerkenswert war die Feststellung, daß Kombinationen von z. B. 90 Teilen Lauryläthersulfat mit 10 Teilen des Typs SB-Z einen Hemmwert von nur 18 %

zeigen. Die Abnahme der Hemmung beträgt also um vieles mehr als dem arithmetischen Mittel entsprechen würde. Damit ist es naheliegend, einen echten Schutzeffekt des SB-Z-Typs anzunehmen.

Auch hier sind die besonders guten Eigenschaften des SB-MA-Typs von Undecylensäure (SB-U) erwähnenswert. Seine ausgezeichnete Verträglichkeit ist, abgesehen von seinen fungiziden und bakteriostatischen Eigenschaften, mitbestimmend für den praktischen Erfolg bei der Bekämpfung von Schuppen und Hautschäden (10).

Auf Grund der vorliegenden Versuchsergebnisse kann gesagt werden, daß die Hinweise der Literatur über die außergewöhnliche Milde von SB-Produkten in jeder Hinsicht bestätigt gefunden wurden und dadurch ein Fortschritt der Tensidchemie offenbar wird.

Schaumkraft

Die abschließenden Zusammenstellungen über die Schaumversuche mit SB-Produkten liegen noch nicht vor. Die bisherigen Ergebnisse lassen erkennen, daß bei entsprechender Auswahl der hydrophoben Kette im Molekül die Schaumkraft der konventionellen Grundstoffe parallel läuft.

So lassen sich mit den Typen SB-F sowie SB-MA, deren Kohlenstoffkette zwischen 12 und 16 liegt, vorzügliche Schaumwerte messen, worauf auch schon FLETT 1940 hinwies (12).

Besonders auffällig ist die Schaumstabilität von SB-FA-Produkten in hoher Verdünnung, die den Lauryläthersulfaten vergleichbar ist.

Solubilisisationseffekte

SB-Derivate lassen sich gut mit anderen konventionellen Rohstoffen kombinieren.

Ein eigenartiger, lösungsvermittelnder Effekt wurde bei Kombinationen von Natriumlaurylsulfat mit SB-MAL im Mischungsverhältnis 1 : 1 festgestellt. Bei Vorliegen einer Gesamt-WAS von 20 % ergaben sich klare Lösungen bis zu Temperaturen um 0° C, während selbst 5%ige Lösungen der einzelnen Substanzen bei dieser Temperatur noch trübe Pasten liefern.

Diese lösungsvermittelnde Eigenschaft bestimmter SB-Derivate kann zur Erzielung von niedrigen Trübungspunkten bei verbesserter Verträglichkeit von Vorteil sein.

Abbaufähigkeit und Toxizität

Was die biologische Abbaufähigkeit von SB-Produkten anbelangt, so bestehen keinerlei Bedenken, sofern man als hydrophobe Komponente geradkettige, biologisch weiche Grundstoffe zum Einsatz bringt.

Für die Überprüfung der Toxizität wurde der SB-MAU-Typ ausgewählt, dessen ungeradzahlige Kohlenstoffkette noch am ehesten toxische Effekte erwarten ließ. Bestimmungen der DL 50 ergaben jedoch, daß diese bei etwa 7 g/kg Körpergewicht liegt, einer Zahl, die außergewöhnlich hoch und im Versuch aus technischen Gründen kaum mehr bestimmbar ist.

Auch die Kumulierung des Materials bei laufenden hohen Dosierungen konnte nicht festgestellt werden, und man kann erwarten, daß auch längerkettige SB-Produkte keinerlei toxische Effekte zeigen (10).

Oberflächenspannung

Die Bestimmung der Oberflächenspannungserniedrigung von Wasser durch SB-Derivate ergab folgende Werte:

T a b e l l e V

Oberflächenspannungen (dyn/cm bei 20°C)

dest. H₂O : 71,8

Produkt	Konzentration (in ‰)						
	0,5	0,25	0,125	0,05	0,01	0,005	0,001
SB-FA C ₁₂ -C ₁₄ / 1—2 AeO	28,5	27,0	26,5	27,5	28,5	33,0	51,0
SB-FA C ₁₂ -C ₁₄ / 3 AeO	34,0	32,5	30,0	27,0	26,0	36,0	45,5
SB-Z (SB-MA + AeO)	36,0	35,0	35,5	36,0	41,0	44,0	55,0
SB-MAL	27,5	31,0	32,5	35,0	40,0	42,5	55,0
SB-MAP	45,5	44,6	45,3	46,7	51,2	54,0	56,0
SB-U	37,0	40,0	41,5	44,5	47,0	61,0	67,0

Wie erwartet, zeigen die längerkettigen Produkte der SB-MA-Reihe und auch SB-U Durchschnittswerte der Oberflächenspannungserniedrigung zwischen 30 bis 45 dyn/cm in Konzentrationen von 0,5 — 0,01 ‰.

Ungewöhnlich niedrige Meßwerte wurden bei den SB-FA-Typen mit z. B. 26 dyn/cm bei 0,01 ‰igen Lösungen und 20° C gefunden (SB-FA C₁₂-C₁₄ mit 3 AeO).

In diesem Gebiet erreichen bei der genannten Substanz die Werte ein Minimum. Es ist bemerkenswert, daß dieser gute Netzwert bei einem Produkt erzielt wird, das gleichzeitig sehr gute Verträglichkeit und, wie später zu erwähnen ist, auch vorzügliche Waschkraft und Schaumstabilität besitzt.

Reinigungswirkung

Zur Feststellung der Reinigungswirkung von SB-Körpern wurden Waschversuche durchgeführt, einerseits auf angeschnitztem Wollgewebe bei 30° C und andererseits bei Kochtemperatur auf angeschnitztem Baumwollgewebe.

Im ersten Fall wurden als Builder-Substanzen Pyro- und Tripolyphosphat verwendet, im zweiten Fall zusätzlich noch Metasilikat. Die Wasch- und Spüldauer betrug jeweils 20 Minuten. Die Einsatzmenge 0,75 g WAS und 0,6 bzw. 0,8 g Builders pro Liter; der pH-Wert bei der Feinwäsche war 7, bei der Kochwäsche etwa 9.

In der Feinwäsche wurde als Vergleichssubstanz Natriumtetrapropylenbenzolsulfonat benutzt, da die Waschwerte dieses Materials sehr günstig sind.

Tabelle VI

Waschwirkung bei der Feinwäsche

Produkt	in % von NaTPBS
NaTPBS	100,0
SB-MAU	57,0
SB-MAL	69,0
SB-MAMy	74,0
SB-MAP	90,0
SB-MAS	115,0

Einsatzmengen pro Liter: 0,75 g WAS

0,3 g Na-Tripolyphosphat

0,3 g Tetra-Na-Pyrophosphat

Waschdauer: 20 Minuten

Spüldauer: 20 Minuten

NaTPBS wurde gleich 100% eingesetzt. Bei der Reihe der SB-MA-Produkte zeigt sich der erwartete Anstieg vom Undecylensäureprodukt, das erst etwa 57% der Waschwirkung von Tetrapropylenbenzolsulfonat aufweist, bis zu dem SB-MA-Typ von Stearinsäuremonoäthanolamid (SB-MAS) mit 115%.

Bei den SB-FA- und SB-F- sowie SB-Z-Typen ergaben sich folgende Waschwerte:

Tabelle VII

Waschwirkung bei der Feinwäsche

Produkt	in % von NaTPBS
NaTPBS	100,0
SB-FA C ₁₂ -C ₁₄ / 1—2 AeO	99,5
SB-FA C ₁₂ -C ₁₄ / 2 AeO	147,0
SB-FA C ₁₂ -C ₁₄ / 3 AeO	148,0
SB-F C ₁₆ -C ₁₈	112,0
SB-Z (SB-MA + AeO)	60,0

Einsatzmengen pro Liter: 0,75 g WAS
 0,3 g Na-Tripolyphosphat
 0,3 g Tetra-Na-Pyrophosphat

Waschdauer: 20 Minuten

Spüldauer: 20 Minuten

Hier liegen die Werte noch günstiger und erreichen ein Maximum beim Typ SB-FA C₁₂-C₁₄ mit 3 AeO.

Diese Werte waren unerwartet, aber wiederholte Versuche bestätigten die gefundenen Zahlen. Eine Deutung der hohen Waschwerte kann im gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht gegeben werden.

Bei der Kochwäsche wurde mit Stearylalkoholsulfat verglichen; folgende Werte wurden gefunden:

Tabelle VIII

Waschwirkung bei der Kochwäsche (95° C)

Produkt	Stearylalkohol- sulfat in % von
Stearylalkoholsulfat	100,0
SB-MAU	41,5
SB-MAL	42,5
SB-MAMy	48,0
SB-MAP	67,0
SB-MAS	94,5

Einsatzmengen pro Liter: 0,75 g WAS
 0,3 g Na-Tripolyphosphat
 0,3 g Tetra-Na-Pyrophosphat
 0,2 g Metasilikat (Na u. Mg)

Waschdauer: 15 Minuten

Spüldauer: 20 Minuten

Bei den SB-MA-Typen wird der Waschwert von Stearylalkoholsulfat nicht ganz erreicht; die Ergebnisse sind jedoch ähnlich und ergeben Spitzenwerte bei SB-MAS, wo der Waschwert nur 5 % unter dem der Vergleichssubstanz liegt.

Tabelle IX

Waschwirkung bei der Kochwäsche (95° C)

Produkt	in ‰ von Stearylalkohol- sulfat
Stearylalkoholsulfat	100,0
SB-FA C ₁₂ -C ₁₄ / 1 — 2 AeO	95,5
SB-FA C ₁₂ -C ₁₄ / 2 AeO	101,0
SB-FA C ₁₂ -C ₁₄ / 3 AeO	112,0
SB-F C ₁₆ -C ₁₈	95,0
SB-Z (SB-MA + AeO)	60,0

Einsatzmengen pro Liter: 0,75 g WAS

0,3 g Na-Tripolyphosphat

0,3 g Tetra-Na-Pyrophosphat

0,2 g Metasilikat (Na u. Mg)

Waschdauer: 15 Minuten

Spüldauer: 20 Minuten

Die entsprechenden Zahlen der SB-FA- und SB-F-Typen liegen wieder günstiger und erreichen, mit Ausnahme von SB-Z, die Waschwirkung von Stearylalkoholsulfat annähernd oder übertreffen sie etwas.

Die durchgeführten Versuche ergaben, daß den SB-Körpern gute, zum Teil ausgezeichnete Waschkraft zukommt, die Substanzen also auch für Ausarbeitungen zu verwenden sind, bei denen es auf gute Reinigungswirkung ankommt.

Stabilität

Da SB-Verbindungen eine echte Karboxylesterbrücke aufweisen, lag es nahe, die Hydrolysierbarkeit der Produkte beim Lagern näher zu untersuchen.

Orientierende Tests mit verschiedenen Prototypen, die unter scharfen Bedingungen über 50 Tage bei 50° C und verschiedenen pH-Werten ausgeführt wurden, ergaben eine gute Stabilität in mittleren pH-Bereichen zwischen 6 und 8. Die SB-Verbindungen hydrolysieren hierbei nur zu etwa 2 — 10 ‰, wobei die nichtäthoxylierten Typen etwas günstiger liegen. Bei extremeren pH-Werten unter 5 und oberhalb 9 kommt es zu stärkerem Abbau, der jedoch relativ langsam vor sich geht.

Extreme pH-Werte sind deshalb bei der Verwendung von SB-Verbindungen zu vermeiden. Da Stabilitätsversuche recht zeitraubend sind, konnte auch in diesem Falle das Versuchsergebnis noch nicht abschließend zusammengefaßt werden.

Analytik

Eine typische Eigenschaft für Tenside der SB-Klasse ist ihre Schwerlöslichkeit in konzentriertem Alkohol.

Diese geht in einzelnen Fällen so weit, daß auch stundenlanges Extrahieren mit Alkohol die SB-Substanzen im Rückstand verbleiben läßt, wo sie bei Analysen als vermeintlicher Elektrolytanteil ausgewogen werden können.

Dies hat manchmal Verwirrung gestiftet, und es ist zweckmäßig, Alkohol-extraktionsrückstände in Zukunft auf SB-Substanzen zu prüfen.

Ist die Zusammensetzung des Materials bekannt, so ist der sicherste Weg eine Methylenblautitration nach Epton. Bei anäthoxylierten Typen erhält man allerdings zu niedrige Werte, die sich jedoch mittels eines Faktors von Produkt zu Produkt gut korrigieren lassen.

Zusammenfassung

Obwohl Sulfobernsteinsäurehalbesterprodukte schon lange Zeit bekannt sind, haben sie aus wirtschaftlichen Gründen bisher kaum Bedeutung erlangt.

Durch Verbesserung der Rohstofflage und der Verfahren können Sulfobernsteinsäurehalbesterprodukte heute wirtschaftlich hergestellt werden. Es erschien zweckmäßig, Prototypen dieser durch ihre besondere Hautverträglichkeit ausgezeichneten Verbindungen darzustellen und ihre Eigenschaften zu untersuchen. Auf Grund der angeführten Ergebnisse kann geschlossen werden, daß die Klasse der Sulfobernsteinsäurehalbesterverbindungen eine Erweiterung der für Kosmetik und Parfümerie geeigneten Rohstoffe darstellt.

LITERATUR

- (1) F. P. 1 089 797.
- (2) Zusatz F. P. 69 516.
- (3) Vallée, J., *Dritter intern. Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe 1960*, Protokoll-Band I, Verlag der Universitätsdruckerei Mainz (1960), p. 84.
- (4) Caryl, C. R., *Ind. and Eng. Chem.*, 33, 731 (1941).
- (5) US. P. 2 236 530.
- (6) US. P. 2 251 940.
- (7) US. P. 2 176 423.
- (8) US. P. 2 252 401.
- (9) Neumann, K., Aalbers, J. G., *Fette-Seifen-Anstrichmittel*, 62, 1053 (1960).
- (10) Hoffmann, H., *Seifen-Öle-Fette-Wachse*, 20, 613 (1962).
- (11) Draize, J. H., Kelly, E. A., *Proc. Sci. Sec. TGA*, 17, 1 (1952).
- (12) US. P. 2 316 234.

GESELLSCHAFT DEUTSCHER KOSMETIK-CHEMIKER

Das Geschäftsjahr 1962/63 war gekennzeichnet durch eine rege Fachgruppen-tätigkeit, durch Vertiefung der Zusammenarbeit mit dem Verband der Körperpflegemittel-Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie durch eine Intensivierung der Beziehungen zu den ausländischen Kosmetik-Chemiker-Gesellschaften im Rahmen der IFSCC. An Stelle der bisherigen regionalen Zusammenkünfte mit Vorträgen wurde im Mai dieses Jahres eine gemeinsame Vortrags- und Diskussionstagung abgehalten.

Anläßlich der Mitgliederversammlung am 31. 10. 1962 in Düsseldorf wurde unter Berücksichtigung der Gesichtspunkte, die sich auf dem Eurotox-Kongreß in London ergeben hatten, auf Antrag des Leiters der Fachgruppe „Färbemittel“ diese Fachgruppe aufgelöst und eine Fachgruppe „Färbemittel und C-Produkte“ konstituiert. Gleichzeitig wurden die Untergruppen „Haarfärbung“, „Produktfärbung“, „Hautfärbung (Lippenstifte und Augen-Make-up)“ und „Mundpflegemittel“ gebildet. Als Anlage zu einem Rundschreiben im November konnte als Ergebnis der Tätigkeit der vormaligen Fachgruppe „Färbemittel“ unseren Mitgliedern die von ihr ausgearbeitete Liste der Handelsnamen von Färbemitteln für Kosmetika als Veröffentlichung im Franz-Steiner-Verlag zur Verfügung gestellt werden.

Im März dieses Jahres konstituierte sich die Fachgruppe „Spezielle Bestandteile kosmetischer Produkte“. Es wurden folgende Untergruppen gebildet: „Tenside“, „Haarwirkstoffe“, „Hormone, Vitamine, Fermente, Organextrakte, Lichtschutzmittel“, „Antihydrotika, Desodorantia, Desinfizientia, Repellents und Hautschutzstoffe“. Neben diesen Neugründungen hat unsere Gesellschaft zur Zeit noch folgende Fachgruppen: „Konservierungsmittel und Antioxydantien“ und „Riechstoffe und ätherische Öle“. Ferner wurden die Vorbereitungen zur Gründung einer neuen Fachgruppe „Internationale Rechtsangleichung und EWG-Planung“ aufgenommen. Daß die Fachgruppentätigkeit unserer Gesellschaft auch im Ausland bekannt und anerkannt wird, zeigte sich durch verschiedene Anfragen und Konsultationen ausländischer Gesellschaften und Gremien.

Bei Sitzungen der Farbstoff-Kommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft in Bad Godesberg, zu denen Vertreter unserer Gesellschaft eingeladen waren, konnte insbesondere auf die intensive Vorarbeit unserer Fachgruppe „Färbemittel und C-Produkte“ zurückgegriffen werden.

Mit dem Verband der Körperpflegemittel-Industrie wurde ein regelmäßiger Gedankenaustausch gepflegt und der Kontakt vertieft. In verschiedenen Arbeitsbesprechungen mit Vorstand und Geschäftsführung des Verbandes hat sich eine fruchtbare und angenehme Zusammenarbeit bei der Lösung gemeinsam interessierender Fragen ergeben.

An Sitzungen des Präsidiums und des Councils der IFSCC im April dieses Jahres in Paris und im September in Genf nahmen Vertreter unserer Gesellschaft teil.

Für eine intensivere Information der Fachpresse über die Tätigkeit unserer Gesellschaft wurde ein Pressereferat eingerichtet.

Im November 1962 wurde bereits mit den Vorbereitungen der Vortrags- und Diskussionstagung 1963 der GKC begonnen. Diese Tagung fand vom 9. bis 11. Mai dieses Jahres in Wiesbaden statt. Die Teilnehmerzahl betrug 171. Zu den Rahmenthemen „Einwirkung ultravioletter Strahlen auf die Haut“, „Biochemische Aspekte in der Kosmetik“ und „Tenside in der Kosmetik“ wurden 17 Einzelvorträge gehalten. Anlässlich der Tagung in Wiesbaden fand eine gemeinsame Sitzung des Vorstandes, Beirates und Ältestenrates der Gesellschaft statt, ferner Besprechungen der einzelnen Fachgruppen. Im Anschluß an diese Tagung wurden bereits die Vorbereitungen für die nächsten Zusammenkünfte aufgenommen.

Bereits mit dem Januar-Rundschreiben 1963 wurden unsere Mitglieder informiert über die günstigen Bedingungen, unter denen am Kongreß der IFSCC vom 21. bis 27. Juli 1964 in New York teilgenommen werden kann. Im Juni dieses Jahres konnte Herr Dr. Masch dem Arrangement Chairman des IFSCC-Kongresses in USA mitteilen, daß mit der von unserer Gesellschaft gecharterten Maschine der Lufthansa 147 Kongreßteilnehmer nach New York kommen werden. Neben Mitgliedern unserer Gesellschaft umfaßt diese Gruppe noch Kosmetik-Chemiker aus Belgien, Finnland, Frankreich, Griechenland, Italien und Holland.

Das laufende Geschäftsjahr wird abgeschlossen mit der Mitgliederversammlung, die anlässlich der Vortragstagung der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft in Karlsruhe am 23. Oktober 1963 stattfindet.

Schöpfer und Hersteller von Riechstoffen und Parfümkompositionen



POLAK & SCHWARZ - VAN AMERINGEN-HAEBLE

INTERNATIONAL FLAVORS & FRAGRANCES I.F.F. (DEUTSCHLAND) G.M.B.H.

(22A) EMMERICH AM RHEIN, FERNRUF 2021, 2022, TELEGRAMME INTERIFF, TELEX 08125C

PARFÜMERIE VERKAUFSBÜRO FRANKFURT/M NO 14, GAGERNSTRASSE 26, TELEFON 4646

ALLGEMEINE HINWEISE

Das Journal erscheint monatlich. Sechs Hefte werden herausgegeben von der Society of Cosmetic Chemists, 201 Tabor Road, Morris Plains, N.J., USA; fünf Hefte von der Society of Cosmetic Chemists of Great Britain, Pergamon Press Ltd., Headington Hill Hall, Oxford; ein Heft von der Gesellschaft Deutscher Kosmetik-Chemiker e. V., Hamburg-Großflottbek, Beselerstraße 1.

Fehlende Hefte sind spätestens 30 Tage nach dem Erscheinen anzufordern. Alle Adressenänderungen müssen umgehend dem Schriftführer der Gesellschaft, Dr. H. Protzen, Hamburg 13, Innocentiastraße 40, mitgeteilt werden.

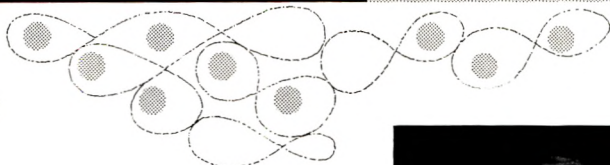
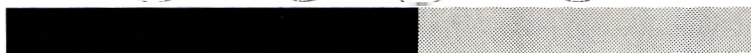
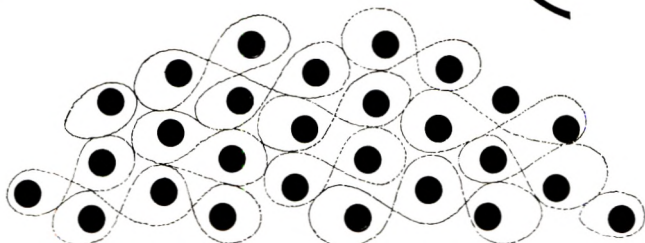
Verantwortlichkeit: Die Gesellschaft Deutscher Kosmetik-Chemiker und der Verlag lehnen jede Verantwortung für die im Journal veröffentlichten Beiträge ab.

Vorträge: Die Gesellschaft ist berechtigt, aber nicht verpflichtet, alle auf ihren Veranstaltungen gehaltenen Vorträge als erste zu veröffentlichen.

Autoren: Die Autoren tragen die alleinige Verantwortung für ihre Veröffentlichungen. Falls sie andere Arbeiten zitieren oder Abbildungen daraus entnehmen, bedürfen sie der schriftlichen Genehmigung des jeweiligen Copyright-Inhabers.

Copyright: Auszüge und Referate, die 400 Worte nicht übersteigen, dürfen veröffentlicht werden, wenn der Autor und das Journal of the Society of Cosmetic Chemists ordnungsgemäß zitiert werden. Ausführlichere Wiedergaben (ganze Seiten und Artikel) sind nur gestattet, wenn eine schriftliche Genehmigung des Herausgebers vorliegt. Jeder derartige Nachdruck muß die Quelle der Originalarbeit angeben. Das Copyright für alle in der deutschen Ausgabe veröffentlichten Arbeiten hat die Gesellschaft Deutscher Kosmetik-Chemiker e. V., Hamburg.

Druck: Großdruckerei H. O. Persiehl, Hamburg 11, Steckelhörn 1—8.



als

Thomas Graham

seine berühmten Versuche zur Diffusion gelöster Stoffe anstellte. Er war es auch, der zum erstenmal von einem „kolloiden Zustand“ sprach. Erst in diesem Jahrhundert wurde die Kolloidchemie ausgebaut. Wolfgang Ostwalds „Welt der vernachlässigten Dimensionen“ ist zu einer „Welt der bevorzugten Dimensionen“ geworden. In ihr spielte der Emulgator die vermittelnde Rolle. Unsere Emulgatoren dienen vielen Zweigen der kolloiden Technik.



Lanette N
Lanette E
Emulgade F und F spez.

für O/W

Emulsionen der
Pharmazie und
Kosmetik

Amphocerin

für W/O (Wasser in Öl)

Eumulgin M₈ für Mineralölemulsionen

Texapone für verschiedene Zwecke

Deutsche Hydrierwerke G.m.b.H. · Düsseldorf

Postfach 8155 · Telefon 7991





ABRAC PERFUME COMPOUNDS AND BASES ABRAC
PERFUME COMPOUNDS AND BASES ABRAC PERFUME
COMPOUNDS & BASES ABRAC PERFUME COMPOUNDS
AND BASES ABRAC PERFUME COMPOUNDS & BASES
ABRAC PERFUME COMPOUNDS AND BASES ABRAC
PERFUME COMPOUNDS AND BASES ABRAC PERFUME
COMPOUNDS & BASES ABRAC PERFUME COMPOUNDS
AND BASES ABRAC PERFUME COMPOUNDS & BASES
ABRAC PERFUME COMPOUNDS AND BASES ABRAC
PERFUME COMPOUNDS AND BASES ABRAC PERFUME
COMPOUNDS & BASES ABRAC PERFUME COMPOUNDS
AND BASES ABRAC PERFUME COMPOUNDS & BASES
ABRAC PERFUME COMPOUNDS AND BASES ABRAC
PERFUME COMPOUNDS AND BASES ABRAC PERFUME
COMPOUNDS & BASES ABRAC PERFUME COMPOUNDS
AND BASES ABRAC PERFUME COMPOUNDS & BASES
ABRAC PERFUME COMPOUNDS AND BASES ABRAC
PERFUME COMPOUNDS AND BASES ABRAC PERFUME
COMPOUNDS & BASES ABRAC PERFUME COMPOUNDS
AND BASES ABRAC PERFUME COMPOUNDS & BASES
ABRAC PERFUME COMPOUNDS AND BASES ABRAC
PERFUME COMPOUNDS AND BASES ABRAC PERFUME
COMPOUNDS & BASES ABRAC PERFUME COMPOUNDS
AND BASES ABRAC PERFUME COMPOUNDS & BASES



A. BOAKE, ROBERTS & COMPANY LTD. LONDON E.15 ENGLAND

*Generalvertreter für Deutsche Bundesrepublik: W. Biesterfeld & Co.,
2000 Hamburg 1, Ferdinandstrasse 41. Fernruf: Sammelnummer 33 91 41*

*für die Schweiz: Chemische Fabrik Schweizerhall A.G., Basel, Elsässerstrasse 229.
Fernruf: (061) 43 88 90*

*für Oesterreich: Chemomedia Creutzberg & Co., Wien 1, Wipplingerstrasse 19.
Fernruf: 63 26 66*

Firmenich



CHEMODERMS

Speziell für Kosmetik geschaffen, sind genauen dermatologischen Prüfungen unterzogen worden und bieten den besten Schutz gegen allergische Reaktionen.

FIRMENICH & CIE:

Genève, Paris, London, New York, Toronto,
Buenos-Aires, São Paulo, Santiago de Chile, Cali,
Quito, Mexico, Lima, Caracas



PAUL KADERS · HAMBURG

ÄTHERISCHE ÖLE

SPEZIALITÄTEN FÜR DIE FEINE PARFÜMERIE

IMPORT

EXPORT

GENERALVERTRETUNGEN FÜR DEUTSCHLAND

Ets. Antoine Chiris, Grasse (Alp. Mar.)

Antoine Chiris Ltda., São Paulo

Dest. Garcia de la Fuente S. A., Granada

Schimmel & Co. Inc., Newburgh N. Y.

Schimmel International Ltd., Slough, Bucks., England

Southseas Commodities Ltd., Singapore

The Mysore Sandalwood-Oil Company, Kuppam

A. M. Todd Company, Kalamazoo (Michigan)

HAMBURG 1

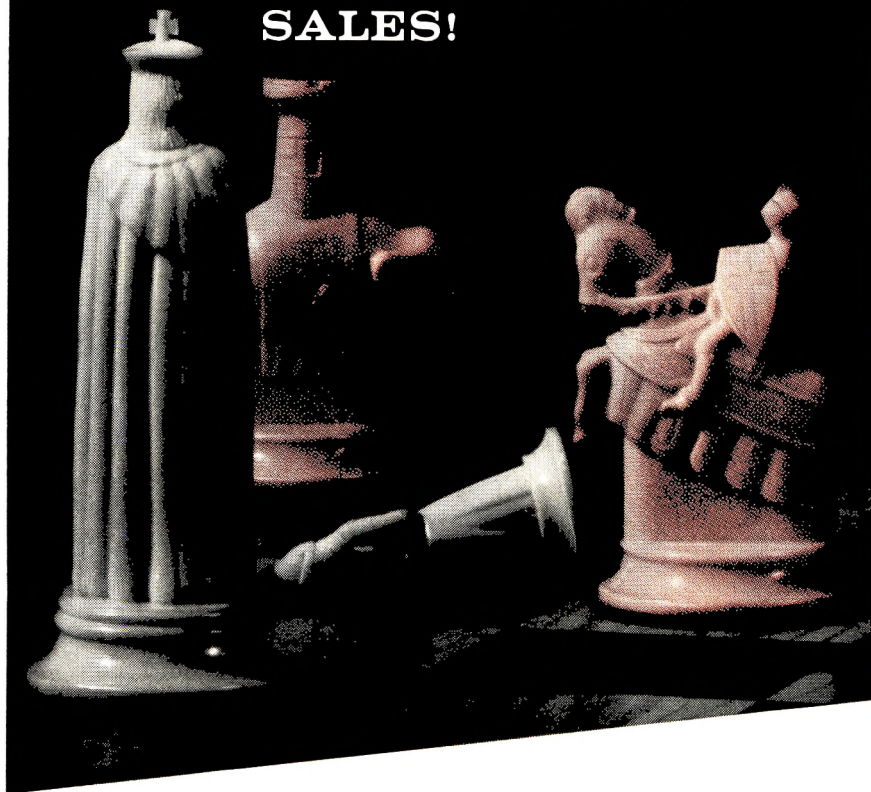
Schauenburgerstraße 21

Telefon: 32 57 42/43

Telex: 02-13 003

Telegramme: Kaders-Hamburg

CHECK YOUR FRAGRANCE BEFORE IT CHECKS YOUR SALES!



DER DUFT BESTIMMT DEN UMSATZ

Wann haben Sie zuletzt die Parfümierung Ihres Produktes geprüft? Ist der Duft noch modern genug, um konkurrenzfähig zu sein? Vielleicht gewinnt Ihr Produkt sehr, wenn Sie die Geruchsnote z. B. etwas zarter wählen. Sie halten dadurch Ihre Kunden und gewinnen neue hinzu. Florasynth liefert Ihnen erstklassige Riechstoffe für Lotionen, Parfums, Eau de Colognes, Lippenstifte, Puder und Shampoos. Senden Sie unverbindlich ein Muster Ihres Fabrikates an unser Forschungs- und Entwicklungslaboratorium, und wir werden Ihrem Umsatz neuen Auftrieb geben.

Florasynth
PERFUME BASES AROMAS

FLORASYNTH LABORATORIES (ENGLAND) LTD.: 3, MIDDLE TEMPLE LANE, LONDON E.C. 4, ENGL.
900 Van Nest Ave., Bronx 62, N. Y.; Chicago 6, Illinois; Los Angeles 21, Calif.; Via Correggio 45,
Milano, Italy; Sales Offices in Canada, Mexico and other Leading Foreign Countries.



Fuehrend in
PARFUEMKOMPOSITIONEN
fuer alle
AEROSOL TYPEN

W. J. BUSH & CO. LTD
LONDON E8 • ENGLAND

Weitere Fabriken in:
MELBOURNE • AUCKLAND • JOHANNESBURG • BULAWAYO
MONTREAL • MADRAS

Vertretungen in der ganzen Welt



PARIS

GRASSE

LONDRES

NEW YORK

SÃO PAULO

CASABLANCA

BUENOS-AIRES

PRODUITS AROMATIQUES

„Für jeden Zweck“

ÉTABLISSEMENTS
ANTOINE CHIRIS

COMPAGNIE DES PRODUITS AROMATIQUES CHIMIQUES ET MÉDICINAUX

Verzeichnis der Anzeigen

	Seite
Atlas-Goldschmidt GmbH.	V
Boake, Roberts, A., & Co., Ltd.	XVI
Bush, W. J., & Co., Ltd.	XX
Chemische Fabrik Grünau GmbH.	Rückumschlag innen
Chemisches Laboratorium Dr. Kurt Richter GmbH.	IX
Chiris, Antoine	XXI
Degussa	VII
Dehydag GmbH.	XV
Dragoco, Gerberding & Co.	Vorderumschlag innen
Düllberg, Hermann	III
Esrolko S. A.	VIII
Farbwerke Hoechst AG.	Rückumschlag außen
Firmenich & Cie.	XVII
Florasynth Laboratories, Inc.	XIX
Givaudan S. A.	IV
Haarmann & Reimer GmbH.	XXIV
International Flavors & Fragrances (Deutschland) GmbH.	XIII
Kaders, Paul	XVIII
Merck, E., AG.	XII
Polak's Frutal Works KG.	II
Propietary Perfumes, Ltd.	XXIII
Rewo GmbH.	XI
Riedel-de Haën AG.	XXII
Robertet, P., & Cie.	VI
Röhm & Haas GmbH.	I
Schimmel & Co., Inc.	X

Ätherische Öle · Riechstoffe

Parfümkompositionen für Kosmetik

Äthylvanillin · Vanillin

RIEDEL-DE HAËN

AKTIENGESELLSCHAFT

ZWEIGNIEDERLASSUNG

HAMBURG

HAMBURG-BILLBROOK
BILLBROOKDEICH 112



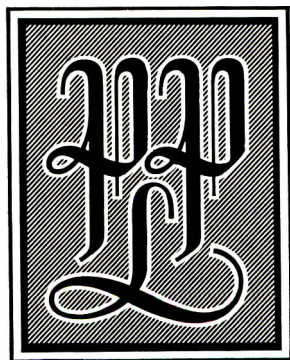
Wenn etwas gut duften soll... ❀

Für uns kein Problem!

Wir sind seit sehr langer Zeit im Parfüm- und Pudergeschäft. Jedes Jahr sind wir etwas grösser geworden, jedes Jahr haben wir uns etwas besser ausstatten können und jedes Jahr haben wir etwas hinzugelernt. Heute glauben wir, dass es in Europa, ja in der ganzen Welt, kaum jemanden gibt, der mehr von der Kunst und Wissenschaft des Parfümiers versteht, als wir. Unsere langen Erfahrungen, unser Wissen und unsere umfangreichen Einrichtungen können Sie sich zunutze machen. Sie können uns allgemein oder mit einer speziellen Aufgabe betrauen - etwa wie die beschriebene. Bitte schreiben Sie uns nur ein paar Zeilen!



❀ Zum Beispiel... SHAMPOOS—PPL beschäftigt sich seit vielen Jahren erfolgreich mit der Parfümierung verschiedenartiger Shampoos. Das Ergebnis ist ein umfassendes Parfümöl-Sortiment für diese Erzeugnisse. Die besonders für amonenaktive Produkte geschaffene Auswahl, eignet sich für die verschiedensten Haarwaschmittel, wie z.B. klare, emulgierte, Creme-, Ei- oder Medizinalshampoos.



Proprietary Perfumes Limited

117-121 GRANGE ROAD · LONDON · SE1



Ein
erfrischendes
Bad

Die Zufriedenheit Ihrer Kunden steht immer im Vordergrund. Durch den Einsatz von H & R-Parfümölen wird Ihr Produkt so wertvoll, daß es auch dem anspruchsvollsten Kunden zusagt. Möchten Sie mit uns ein neues Badepräparat entwickeln? Schreiben Sie uns bitte. Unsere anwendungstechnische Abteilung berät Sie gern.

Haarmann & Reimer GmbH, Holzminden





..... der richtige Weg

Ihre Produkte gewinnen neue Eigenschaften
durch den Zusatz von Eiweißabbauprodukten,
sie werden haut- und haarschonend.

Wissenschaftliche Gutachten
und praktische Erfolge
liefern den eindeutigen Beweis hierfür.

Bitte informieren Sie sich unverbindlich —
wir schicken Ihnen gerne Muster
und Rezeptvorschläge!

zu guten

Haarschampoos
Schaumbädern
Kaltwellen
Fixiermitteln
Seifen:

Lamepon®

Fettsäure-Eiweiß-Kondensat

Nutrilan®

Eiweißhydrolysat

Olamin® K

für die Kaltwellfixierung

Emulgatoren

für die Kosmetik, die Pharmazie
und angrenzende Gebiete

Chemische Fabrik Grünau GmbH., Illertissen (Bayern)

Hostapon®

1863
HUNDERT JAHRE HOECHST
1963



TH 41-11

Die Haut dankt es ...

wenn sie mit Shampoos und Körperreinigungsmitteln aus Hostapon gewaschen wird. Die Hostapon-Marken sind ausgezeichnet hautverträglich und besitzen eine sehr gute Reinigungswirkung.

Hostapon TF eignet sich für flüssige, Hostapon CT Teig und STT Teig für cremeförmige Präparate.

Bitte fragen Sie uns. Die Mitarbeiter unserer Verkaufskontore stehen Ihnen mit weiteren Informationen gern zur Verfügung.



FARBWERKE HOECHST AG. FRANKFURT (M)-HOECHST

7837