

Gesellschaft Deutscher Kosmetik-Chemiker

4. bis 5. November 1959 in Baden-Baden

Aus den Vorträgen:

G. ERLMANN, Hamburg: *Über wissenschaftliche Probleme der Haarkosmetik.*

Nach einer Betrachtung der Keratin-verformenden Präparate sowie der Aussichten der Entwicklung der Haarfärbung behandelte der Vortr. die biochemische Haarkosmetik. Es wurde an einer Reihe von Verbindungen untersucht, ob diese überhaupt in die Haut penetrieren, von der Haarwurzel aufgenommen und in das Haar eingebaut werden.

Es wurden getestet: Elementarer ^{35}S , ^{35}S -Methionin, ^{35}S -Acetyl-methionin-äthylester und ^{35}S -Acetyl-methionin-benzylester. Es zeigte sich, daß nach Einreiben der elementare Schwefel die höchste Einbauquote besitzt. Nach subcutaner Injektion wurden allerdings das Methionin und seine Ester in stärkerem Maße in das Haar eingebaut. Auffallend war der Einbau von ^{35}S -Aktivität in die organischen Verbindungen (Cystin und Methionin) von „totem“ (abgeschnittenem) Haar, wenn dieses sieben Tage lang in einer ^{35}S -markierten elementaren Schwefel-Lösung liegen gelassen wurde.

R. HAENSCH und W. BLAICH, Wuppertal: *Methodischer Beitrag zur Bestimmung der Hautlipide unter Berücksichtigung des Spreitestes und die Beeinflussung der Lipoid-Regeneration durch therapeutische Maßnahmen.*

Die bisher zur Bestimmung der Hautlipide bevorzugt verwendeten Extraktionsmethoden erlaubten keine umfangreichen Reihenuntersuchungen.

In Anlehnung an Braun wurde Filterpapier auf die Haut gelegt. Die von diesem absorbierten Hautlipide wurden zunächst mit alkoholischer Sudanschwarzlösung angefärbt, anschließend mit Eisessig-Alkohol eluiert und die dem Lipoidgehalt entspr. Farbintensität photometrisch bestimmt. So gewonnene Ergebnisse zeigten die beträchtlichen Unterschiede, die bei Hautgesunden und bei Personen mit Dermatosen, die hinsichtlich ihres Hautlipoid-mantels besonders interessieren, bestehen. Nach hautreinigenden Maßnahmen kann die Regeneration der Lipide sehr unterschiedlich sein. Lokaltherapeutische Maßnahmen, die unter diesen Gesichtspunkten bisher infolge geeigneter Methoden noch wenig untersucht sind, konnten auf ihre Wirksamkeit und Zweckmäßigkeit überprüft werden. Erweitert wurden diese Untersuchungen durch die gleichzeitige Bestimmung der Spreitaktivität des Hautoberflächenfilmes, die ein teils gleichsinniges, teils aber auch unterschiedliches Verhalten zeigte.

H. IPPEN, Düsseldorf: *Kosmetik-bedingte Hyperpigmentierungen.*

Anhand einer Reihe von Bildern wurde gezeigt, daß Hyperpigmentierungen nach Kosmetik-Anwendung nicht immer dem üblichen Bild der Berlock-Dermatitis, d. h. Pigmentierung in Gestalt herablaufender Tropfen am Hals, zu entsprechen brauchen.

Die Erscheinungen werden auf ungleichmäßige Verteilung verschiedener Gesichtskosmetika zurückgeführt und treten immer dann auf, wenn solche Präparate einen photosensibilisierenden Bestandteil enthalten. Außer furocumarin-haltigen Parfümölen (z. B. Bergamottöl) kamen hierfür früher unreine Vaseline in Betracht. Größere Aufmerksamkeit muß neuerdings den Azulenen geschenkt werden, für die sich eine eindeutige photosensibilisierende Wirkung nachweisen ließ. Da die Photosensibilisator-Wirkung einer Substanz für die Haut mit bestimmten optischen Eigenschaften verbunden ist (Absorptionsmaxima zwischen 300 und 400 m μ), empfiehlt sich eine vorherige spektroskopische Untersuchung solcher Kosmetika, die für die Anwendung an regelmäßig belichteten Körperpartien bestimmt sind oder nach denen Hyperpigmentierungen beobachtet wurden.

H. E. KLEINE-NATROP, Dresden: *Der Einfluß des Waschens auf die Benetzbarkeit der Haut.*

Eine kurzfristige, einfache Spülung oder Waschung mit reinem Wasser bewirkt keine Änderung im Sinne einer anderen Benetzbarkeitseinstellung. Aufeinander folgende Waschungen mit Alkohol und Äther — eine Prozedur, die im Effekt einer üblichen Seifenwaschung weitgehend ähnelt — haben eine grundsätzliche Änderung der Benetzbarkeit zur Folge und führen zu Meßwerten, wie man sie auf gesunder, unvorbehandelter Haut nicht findet.

Den gleichen Erfolg — nur wesentlich prägnanter — hat eine Intensivwaschung mit reinem, mindestens hautwarmen Wasser. Er unterscheidet sich nicht vom Ergebnis einer Intensivwaschung mit 0,6-proz. Syndet-Lösungen bei gleichen Bedingungen. Dabei ist die Art des verwendeten Syndets praktisch bedeutungslos, so daß die Wirkung dem physikalisch-chemischen Vorgang des Waschens selbst zuzuschreiben ist.

H. KÜBLER, Weil/Rh.: *Chlorkohlenwasserstoffe in kosmetischen Aerosolpackungen.*

Nur Partikel von 1 bis 50 μ bilden Aerosole. Für kosmetische Aerosolpräparate sind Methylchlorid, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff als Treibgas nicht geeignet. Dagegen ist Methylchlorid für kosmetische Aerosolprodukte von Bedeutung und, gewerbetoxikologisch gesehen, allen anderen Chlorkohlenwasserstoffen vorzuziehen. Es kann als Lösungsmittel-, als Lösungsvermittler- und als Treibgas-Ersatz verwendet werden. In der Äthan-Reihe besitzt das Äthylchlorid keine besondere Bedeutung. Das 1,1,1-Trichloräthan kann bei Haarsprays verwendet werden. Di-, Tri- und Perchloräthylen haben zwar in der Aerosol-Industrie Anwendungsgebiete, nicht aber in kosmetischen Präparaten.

Vinylchlorid, das eine Entzündungstemperatur von etwa 565 °C hat, ist ein Gas, das gut haut- und in großem Maße inhalationsverträglich ist. Es dehnt sich beim Verdampfen um das 330-fache aus, die Fluorchlorkohlenwasserstoffe tun dies um das 240-fache. Außerdem besitzt es ein sehr gutes Lösungsvermögen. Die Auswahl der chlorierten Kohlenwasserstoffe, welche als Lösungsmittel oder als Treibgas den Erfordernissen entsprechen, ist nicht sehr groß.

J. MEYER-ROHN, Hamburg: *Die Bakterienflora der Haut und ihre Beeinflussung durch Antibiotika und Desinfizientien.*

Die normale physiologische Hautflora ist individuellen und beruflichen Faktoren unterworfen; der Ort der Entnahme für die Bestimmung der Hautkeime ist ebenfalls von Bedeutung: man kann von einer Topographie der Hautflora sprechen. Unterschiede bestehen zwischen der Bakterienflora der gesunden und der kranken Haut hinsichtlich Qualität und Quantität der Keime, wobei die Quantität ausschlaggebend ist. Körperhöhlen und Körperöffnungen haben eine gegenüber der freien Hautfläche quantitativ und qualitativ verschiedene Bakterienflora. Die auf der gesunden und kranken Haut am häufigsten vorkommenden Keimarten sind Mikrokokken. Aussagen über Saprophytie oder Parasitismus dieser Kokken können heute mit absoluter Sicherheit gemacht werden auf Grund ihres verschiedenen biologischen Verhaltens: Plasmaagglutination, Hyaluronidase, Phosphatase und Fibrinolyse. Qualität, vor allem aber Quantität der Hautflora kann durch äußere Einwirkung verändert werden: Waschungen mit oder ohne Seife mit desinfizierenden Zusätzen und schließlich durch lokale und innere Applikation von Antibiotika. Die parenterale Behandlung mit Antibiotika kann auf der Haut zum Infektionswechsel führen.

G. NEIS, Hamburg: *Über das Eindringen von Fettsäuren in die Haut (nachgewiesen mittels Autoradiographie).*

Es wurde untersucht, warum Fettsäuren mittlerer Kettenlänge am stärksten hautreizend wirken. Dazu wurden am C_1 -markierte Fettsäuren der Kettenlänge C_{12} und C_{18} auf ihr Eindringungsvermögen in die Haut untersucht. Nach 24-stündiger Einwirkungszeit entwickelte man die Hautschnitte mit Hilfe eines Kodakfilmes und stellte fest, daß die Stearinsäure an der Barriere gestoppt wird, während die Laurinsäure zwar gestaut, jedoch über die Barriere hinaus weiter in die Tiefe eindringt.

F. NEUWALD, Hamburg: *Die Systematik der Salbengrundlagen.*

Vortr. hat folgende Einteilung vorgeschlagen, die sich sowohl vom dermatologischen als auch galenischen Standpunkt als nützlich erweist: 1. Hydrophobe fettartige Salbengrundlagen (Hartparaffin, Weiß- und Gelbparaffin, flüssige Paraffine, Fettsäuretriglyceride, Fettalkohole u. ä. m.). Diese Grundstoffe sind für wasserarme Verarbeitung geeignet und geben nicht abwaschbare Salbengrundlagen. — 2. Hydrophile fettartige Salbengrundlagen (dies sind die Grundstoffe der 1. Gruppe, denen ein Emulgator, wie Wollwachsalkohole, Tween oder Lanette zugesetzt sind). Diese Salbengrundlagen sind zur Wasseraufnahme befähigt. Sie können mit Wirkstoffen eine gewisse Depotwirkung erlangen. — 3. Emulsionssalben. — 4. Wasserlösliche Grundlagen (Gele, Schleime, Polyäthylenglykole u. ä. m.).

W. SCHNEIDER, Augsburg: *Epidermale Sensibilisierung und Kontaktdermatitis unter besonderer Berücksichtigung moderner synthetischer Verbindungen.*

Die menschliche Haut kann von außen her durch Abnützung (z. B. durch Chemikalien, wie Alkali, Lösungsmittel) und Kontaktdermatitis (Sensibilisierungsektzem) geschädigt werden. Sensibilisiert wird zunächst die primäre Kontaktstelle. Es findet dann aber eine Umstellung statt, indem nunmehr die gesamte Hautoberfläche auf den gleichen oder einen ähnlichen Schadstoff in gleicher Weise reagiert. Die Kontaktdermatitis hat in den letzten Jahren sehr stark zugenommen. Man nimmt an, daß etwa 60 % aller Berufskrankheiten Berufsdermatosen sind.

Die Bedeutung der Sensibilisierungsektzeme liegt darin, daß die beruflichen Noxen teils in gleicher, teils in völlig anderer Form und Zweckbestimmung auch im persönlichen, speziell im pharmazeutisch-kosmetischen Milieu an die Haut herangebracht werden können. Die Therapie der Kontaktdermatitis muß mit der Prophylaxe der Rückfälle Hand in Hand gehen. Der Versuch einer spezifischen Desensibilisierung hat keine großen Erfolgsaussichten.

A. SZAKALL und K. H. SCHULZ, Hamburg: Die Penetration von Fettalkohol-sulfaten und Seifen der Reihe C_8 bis C_{18} durch die intakte Haut beim lebenden Menschen; ihr möglicher Zusammenhang mit den Reizwirkungen.

Es wurde die Eindringfähigkeit wäßriger Lösungen einer homologen Reihe von Alkylsulfaten und von Natriumsalzen gesättigter Fettsäuren der Kettenlänge C_8 bis C_{18} in die Haut untersucht. Die Lösungen ließ man dreimal 30 min auf einen Bezirk auf der Volarfläche des Unterarms von gesunden Versuchspersonen einwirken. Der gravimetrisch ermittelte, während der Versuchszeit eingetretene Verlust an wäßriger Lösung galt als Maß für die Permeation in die Haut.

Es zeigte sich, daß sowohl aus der Alkylsulfat-Reihe als auch aus der Reihe der fettsäuren Natriumsalze die Verbindungen mit 12 Kohlenstoffatomen die höchste Permeation aufweisen; es folgen die Stoffe mit 14, 10 und 16 Kohlenstoffatomen. Die Permeation der C_8 - und C_{18} -Verbindungen lag etwa in der Höhe des Wassers. Da in früheren Untersuchungen über die Hautreizwirkung dieser Stoffe eine analoge Reihenfolge in der Wirksamkeit gefunden worden war, besteht offenbar eine enge Beziehung zwischen Permeation und Reizeffekt. Die Permeation durch die Hornschicht, deren unterem zusammenhängenden Anteil die Funktion einer Barriere zukommt, ist als Vorbedingung für die Reizwirkung anzusehen.

H. TRONNIER, Biberach a. d. Riß: Experimentelle Untersuchungen zur Frage der Quellung und Austrocknung der menschlichen Haut nach Anwendung von Waschmitteln.

Es wurde über eine neue Methode zur Messung der Quellung und Austrocknung der Haut berichtet. Sie besteht darin, daß durch einen auf die Haut aufgesetzten Stift waagrecht zur Hautoberfläche dem gesamten, aus elektromagnetischer Erregungsschule, Stift und Haut bestehendem System, eine Frequenz als mechanische Schwingung aufgeprägt wird. Ein zweites System am gleichen Stift befestigt oder mit einem getrennten Stift versehen, nimmt die Intensität der jeweiligen Frequenz wieder auf, die dann verstärkt registriert wird. Das Maximum in der Aufnahme Frequenz deckt sich mit der Resonanzfrequenz, die von der Haut als einzige Variante im System bestimmt ist.

Die Ergebnisse, die mit Waschmitteln zu erzielen sind, wurden interpretiert und ergaben: Quellung und Austrocknung sind stark vom pH-Wert des Waschmittels abhängig. Starke Quellungen gehen im allgemeinen mit einer langsamen, geringe Quellungen mit einer schnellen und starken Austrocknung parallel. Alle Waschmittel, auch die sauer und neutral eingestellten, zeigen eine stärkere Quellung als Wasser. Zwischen Pufferlösungen mit einem bestimmten pH-Wert und Waschmitteln mit gleichem pH ist das Verhältnis für Waschmittel mehr zur Quellungsseite verschoben. Stark saure Lösungen führen primär zur Entquellung der Haut. Die Alkalineutralisation ist stark vom pH der Waschmittel und ihren quellenden bzw. austrocknenden Eigenschaften abhängig. Besonders die erste Neutralisation ist dabei weitgehend pH-bedingt. Die günstigsten Neutralisationswerte ergeben Lösungen um den isoelektrischen Punkt des Keratins (etwa pH 5). Das Verhältnis der zweiten zur dritten Neutralisation ist im wesentlichen von der Quellung abhängig. Aus den Ergebnissen einer Testmethode (z. B. der Alkalineutralisation) ist noch kein Rückschluß auf die besondere Eignung eines Waschmittels zur Anwendung an der Haut möglich.

Wenn ein häufiger Kontakt mit einem Waschmittel mit großer Reinigungswirkung notwendig ist, so werden Hilfsmaßnahmen notwendig bleiben.

H. WILMSMANN, Darmstadt: Zur Reaktion oberflächenaktiver Verbindungen mit Keratin und Enzymen.

Durch quantitative Bestimmungen der Keratin-Regeneration und Enzymhemmung der Haut in Abhängigkeit von der chemischen Konstitution der oberflächenaktiven Verbindungen, ihrer Konzentration und vom pH-Wert ihrer Lösungen werden Beziehungen zur Hautverträglichkeit erkennbar. Die Proteinreaktion erweist sich als eine Funktion der Polarität der oberflächenaktiven Verbindungen. Mit steigendem pH-Wert wird sie bei anionaktiven Substanzen geringer, bei kationaktiven größer, wobei letztere bei pH 5–7 ein Maximum ergeben.

Die Hemmung der Saccharase und Phosphatase nimmt mit der Konzentration der oberflächenaktiven Verbindung zu, wobei anionaktive Substanzen teilweise völlige Hemmung ergaben. Die untersuchten kationaktiven Verbindungen hemmen die Saccharase nicht, die Phosphatase teilweise beachtlich.

Während Keratin- und Enzymreaktion bei anion-aktiven Verbindungen gleichsinnig verlaufen, ist dieses bei den untersuchten kationaktiven Substanzen nicht der Fall. Hieraus wird gefolgert, daß die Hemmung von Enzymen nicht allein durch die Proteinreaktion erklärbar ist, obwohl diese sich sicherlich mitbeteiligt. [VB 271]

Rundschau

Die Löschung der strahleninduzierten Lumineszenz von p-Terphenyl in Benzol durch verschiedene Zusätze und ihren Zusammenhang mit der Energieübertragung bei radiationschemischen Reaktionen untersuchten S. Okamura und T. Manabe. Die Löschwirksamkeit der Zusätze ist ihrem Einfluß auf die Radikalausbeute ($G(R) = \text{Mol Radikale pro } 100 \text{ eV absorbierte Energie}$) parallel (Ausnahme: Methylacetat). Ungesättigte Verbindungen löschen stärker als gesättigte, etwa in der Reihenfolge Äthylacetat < Vinylacetat < Methylmethacrylat < Styrol. Die Energieübertragung verläuft wie die radiationschemische Reaktionsfähigkeit in der Richtung gesättigte → ungesättigte/aromatische Kohlenwasserstoffe → Vinyl-Verbindungen → Halogen-Verbindungen. Eine kinetische Untersuchung unter Beschränkung auf den linearen Intensitäts-Konzentrationsbereich, in dem nur angeregte Zustände des Lösungsmittels berücksichtigt zu werden brauchen, läßt 4 Einzelfälle zu: 1. Einfache Löschung (Vernichtung der Anregungsenergie durch Stoß mit dem Löscher), 2. Einfache Energieübertragung (Bildung der angeregten Löschersubstanz), 3. Energieübertragungsgleichgewicht und 4. ein modifiziertes Energieübertragungsgleichgewicht, bei dem in Abhängigkeit von der Konzentration des Löschers eine Sensibilisierung oder ein Schutzeffekt gefunden wird. (Mem. Fac. Engin. Kyoto Univ. 21 (3) 294 [1959]). —Wo. (Rd 993)

Die Verbrennungswärmen von Triphenylphosphin, Triphenylphosphinoxid und Triäthylphosphat haben A. F. Bedford und C. T. Morlimer gemessen. Da die Verbrennungen im allg. nicht ganz quantitativ verliefen, mußten die Verbrennungsprodukte sorgfältig analysiert und Korrekturen für nicht verbrannte Anteile vorgenommen werden. Für die Bildungswärmen der Verbindungen, ΔH_f° , ergaben sich die Werte: $P(C_6H_5)_3$ (krist.) + 54,3 kcal/Mol; $OP(C_6H_5)_3$ (krist.) – 15,6 kcal/Mol; $OP(OC_2H_5)_3$ (fl.) – 295,5 kcal/Mol. Die mittlere Dissoziationsenergie des $P(C_6H_5)_3$

in der Gasphase, $P(C_6H_5)_3 (\text{Gas}) \rightarrow P(\text{Gas}) + 3 C_6H_5 (\text{Gas})$, errechnet sich zu 71,3 kcal/Mol, die Dissoziationsenergie der P–O-Bindung gemäß $OP(C_6H_5)_3 (\text{Gas}) \rightarrow O(\text{Gas}) + P(C_6H_5)_3 (\text{Gas})$ zu 128,4 kcal/Mol. (Symp. Thermodynamik, Fritzens-Wattens/Österreich 1959). —Ko. (Rd 926)

Ferromagnetisches $BaFe_{12}O_{19}$ und $SrFe_{12}O_{19}$ stellte L. H. Brixner aus Fe_2O_3 und MeF_2 bzw. $MeCl_2$ ($Me = Ba, Sr$) unter O_2 bei etwa 1300 °C in kristalliner Form dar (Einkristalle 10 bis 100 μ dick, Durchmesser bis 2 mm). Die Verbindungen entstehen auch bei großem Überschuß an MeF_2 bzw. $MeCl_2$ als einzige Phase. Sie gehören der Raumgruppe D_{6h}^{17} an ($BaFe_{12}O_{19}$: $a_0 = 5,88 \text{ \AA}$, $c_0 = 23,20 \text{ \AA}$, röntgenogr. Dichte = 5,31 g/cm³; $SrFe_{12}O_{19}$: $a_0 = 5,86 \text{ \AA}$, $c_0 = 23,00 \text{ \AA}$, röntgenogr. Dichte = 5,15 g/cm³); die röntgenographischen Dichten stimmen mit den pyknometrischen Dichten (5,22 bzw. 4,98 g/cm³) gut überein. Derartige Verbindungen können als keramische Permanentmagnete Verwendung finden. Da sie für sichtbares Licht durchlässig sind, kann die Struktur der Weisschen Bezirke („Domänenstruktur“) mit Hilfe polarisierten Lichtes (Faraday-Effekt) direkt beobachtet werden. Die Domänenstruktur zeigt nach Magnetisierung der Kristalle höhere Ordnung als vor der Magnetisierung. Die Größe der Weisschen Bezirke hängt von der Dicke der Kristalle ab und nimmt mit steigender Temperatur zu. (J. Amer. chem. Soc. 81, 3841 [1959]). —Ko. (Rd 983)

Umsetzung von ammoniakalischen Nickel-Lösungen mit Kohlenmonoxyd gibt bekanntlich nach:

$Ni(NH_3)_4Cl_2 + 5 CO + H_2O \rightarrow Ni(CO)_4 + 2 NH_4Cl + (NH_4)_2CO_3 + NH_3$
Nickeltetracarbonyl. Das Kohlenmonoxyd geht während der Umsetzung aus der gasförmigen in die flüssige Phase über. Solche Übergänge verlaufen naturgemäß langsam. Sorgt man für sehr intensive Durchmischung von Gasphase und Flüssigkeit, so läßt