

Aus der Dermatologischen Klinik und Poliklinik der Universität München,
Deutschland (Direktor: Prof. Dr. A. Marchionini).

DIE VERTRÄGLICHKEIT ORGANISCHER SCHWEFELVERBINDUNGEN DER SAUREN KALTDAUERWELLE

Von

S. BORELLI & F. HABERSTROH

Gegenüber dem alten Heisswellverfahren brachte die Einführung der kalten Dauerwellen einen wesentlichen Fortschritt, vor allem durch Vermeidung einer Reihe von Unannehmlichkeiten für die Kundin, aber auch technisch, indem z. B. die Wickel jetzt – im Gegensatz zu den beheizten des alten Verfahrens – ohne Gefahr für die Papille bis ganz dicht an die Kopfhaut herangeführt werden konnten. Schliesslich war mit dem neuen Verfahren durch Wegfall der teuren Apparate eine Vereinfachung für den Friseur verbunden. Nach manchen negativen Erfahrungen und Enttäuschungen, die über verschiedene Sulfide zu den organischen Thioverbindungen geführt haben, waren die anfänglichen Schwierigkeiten schliesslich überwunden und die weitaus meisten Produzenten hatten sich für alkalische Thioglykolsäurepräparate entschieden. Das Ausmass der Nebenwirkungen war insbesondere im Kundenkreis gering. Trotzdem wurde schon bald nach Einführung der alkalischen Thioglykolatentwickler an der Erschliessung neuer chemischer Grundkörper für Entwicklerzwecke gearbeitet. Die Gründe hierfür sind recht uneinheitlich und zahlreich. Sie haben ihre Wurzeln keineswegs alle im friseurtechnischen oder medizinisch-toxikologischen Bereich.

So scheinen zu Beginn der Entwicklung Belastungen durch Lizenzverträge eine nicht unwesentliche Rolle gespielt zu haben. Insbesondere drehte es sich dabei darum, unter die patentrechtlich limitierte pH-Grenze von 7 zu kommen. Allerdings waren damit auch noch andere Erwägungen verknüpft.

Um einiges früher schon waren die sauren Waschmittel (Fettalkoholsulfonate) auf den Markt gebracht worden. Bei ihrer Entwicklung haben die Vorstellungen vom Zustandekommen des Alkaliekzems eine wesentliche Rolle gespielt. Bekanntlich verträgt die Haut Alkalien und entfettende Mittel so lange gut, wie sie Gelegenheit hat, durch saure Hautbestandteile und Fette immer wieder einen Ausgleich zu schaffen. Wird sie in dieser Hinsicht überfordert,

so treten Hautveränderungen unter dem Bild eines Ekzems auf, das in die Gruppe der sogenannten degenerativen Ekzeme gehört. Darüber hinaus bereitet das Alkali zweifellos den Boden für den Angriff der Thioglykolsäure. Unter diesen Gesichtspunkten mussten die mit ihrem pH bis 9,5 reichenden Thioglykolpräparate als ganz besondere Belastung für die Haut angesehen werden. Die forcierte Werbung für die sauren Waschmittel hat ein übriges getan.

Mit der Verschiebung des pH ins schwach saure Gebiet wurde aber auch noch ein unerwünschter Nebeneffekt am Haar selbst ausgeschaltet, nämlich die Vorquellung und ihre Folgen. Das Ergebnis einer Kaltwellung ist ja zunächst eine Krause, die erst in einem zweiten Arbeitsgang durch eine Wasserwelle gewissermassen in die definitive Form der Frisur gebracht wird, bei neuerlichem Nasswerden aber gerne wieder durchschlägt. Dieser Effekt tritt bei sauren Wellpräparaten nicht mehr ein, weil die Vorquellung der Haare durch Alkali, die das leichte Eindringen des Wassers erst ermöglicht, entfällt. —

Die mit alkalischen Thioglykolatentwicklern hergestellte Krause ist sehr eng; sie hält sich genau an die Form des Wickels. Bei den sauren Wellpräparaten dagegen springt die Krause nach Herausnahme des Wickels etwa auf das doppelte auf. Sie bleibt viel unauffälliger, wenn sie doch noch einmal durchkommen sollte.

Als Erklärung für dieses Aufspringen könnte man annehmen, dass die sauren Entwickler die Querverbindungen der Peptidketten nicht alle restlos lösen. Die verbleibenden Brücken zwischen den Peptidketten bedingen dann einen gewissen Spannungszustand, der sich nach Herausnahme der Wickel ausgleicht.

Endlich sollten mit den sauren Präparaten auch die gegen Alkali besonders empfindlichen vorgebleichten und gefärbten Haare, die zahlenmässig heute doch eine beträchtliche Rolle spielen, den Kaltwellen erschlossen werden.

Es war also eine ganze Reihe verschiedenartigster Gesichtspunkte, die die Entwicklung auf diesem Gebiete ins Rollen gebracht hat.

CHEMIE DER SAUREN KALTWELLENTWICKLER

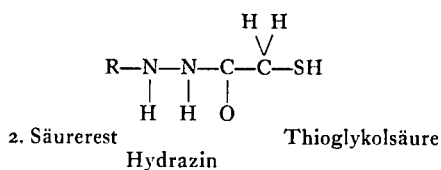
Innerhalb der organischen Thioverbindungen, auf deren Verwendungsmöglichkeit zur Sprengung der Disulfidbrücken am Haar bei Zimmertemperatur die ganze moderne Kaltwelltechnik aufbaut, nahmen die alkalischen Thioglykolate in den letzten Jahren ohne Zweifel den ersten Platz ein. Die Sensibilisierungsquote war ausserordentlich niedrig. Die toxischen Auswirkungen spielten fast ausschliesslich bei längerdauerndem bzw. gehäuften Kontakt eine Rolle und waren darüber hinaus durch geeignete Schutzmassnahmen weitgehend zu beherrschen (*Borelli*).

So ist es nicht verwunderlich, dass die Weiterentwicklung, die aus verschiedenen Gründen in Gang kam, auch chemisch von der Thioglykolsäure ausging.

Die bei uns zur Testung gekommenen neueren Präparate aus der Gruppe der sogenannten Sauerwellen lassen sich ihrer chemischen Struktur nach folgendermassen ordnen:

1) Carbonsäure-Hydrazide.

Sie sind den Carbonsäureamiden analog konstituiert und zeigen dementsprechend auch sehr ähnliche physikalische und chemische Eigenschaften. Sie sind gut wasserlöslich, aber ausgesprochen lipophob. Einfache Hydrazide reagieren schwach basisch. – Bei den Präparaten dieser Gruppe handelte es sich um doppelt acylierte Hydrazinderivate, die chemisch praktisch neutral reagieren.



Säureamidartige Bindungen sind ziemlich stabil. Es bedarf zu ihrer vollständigen Spaltung nicht nur starker Basen oder Säuren, sondern es muss auch noch längere Zeit gekocht werden.

Der schwach saure pH der hierher gehörigen Präparate (um 6) wird durch Zitronensäure- oder Essigsäurezusatz eingestellt.

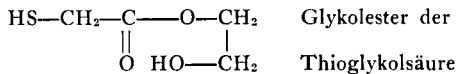
Beim weitaus grössten Teil der von uns beobachteten echten Allergien lag nun eine Überempfindlichkeit gegen Präparate aus dieser Hydrazidgruppe vor. Auch toxische Reaktionen auf die unverdünnten Präparate waren nicht selten, und in den später beschriebenen Fällen mit wahrscheinlich gekoppelter Allergie (Gruppenallergie gegen saure und alkalische Thioglykolentwickler) konnte immer ein Präparat aus dieser Gruppe neben Thioglykolat als Allergen nachgewiesen werden.

Dementsprechend werden Entwickler von dieser Struktur heute nicht mehr hergestellt.

II) Carbonsäure-Ester.

Hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften sind die Carbonsäureester am ehesten noch mit den Oxoverbindungen zu vergleichen. Sie sind sowohl wasser- wie lipoidlöslich. Chemisch reagieren sie neutral. Esterbindungen sind relativ labil und lassen sich leicht verseifen.

Wir hatten zwei Präparate aus dieser Gruppe in unserer Standardreihe. Chemisch waren sie entweder identisch oder zumindest sehr ähnlich (andere Alkoholkomponente? 1,3 Propandiol?)



die Ergebnisse bei der Testung waren dagegen sehr verschiedenen. Allergische Reaktionen wurden einheitlich nur selten gesehen. Toxische Reaktionen auf die unverdünnten Lösungen traten bei dem einen Präparat zwar hier und da, bei dem anderen jedoch in einem sehr hohen Prozentsatz und z. T. in massiver Form auch an Probanden der Vergleichsgruppe IV auf. – Das unterschiedliche Verhalten wird z. Zt. untersucht. Falls die beiden Präparate chemisch identisch sein sollten, dürften die Reizungen wahrscheinlich von Verunreinigungen verursacht sein, die aus dem einen (nicht im Handel befindlichen Präparat) nicht vollständig entfernt worden sind.

III) Primär alkalische Thioglykolatpräparate mit saurem pH.

Im Gegensatz zu den Präparaten der Gruppen I und II kommt bei den Vertretern dieser Gruppe kein neuer Entwickler zur Verwendung. Lediglich der pH ist durch Zugabe von Kohlensäure und andere Corrigentien in das Gebiet zwischen 6 und 7 verschoben, um die Alkaliwirkung zu vermeiden.

Hinsichtlich ihrer sensibilisierenden Eigenschaften sind die

Präparate wie die alten alkalischen Thioglykolatpräparate zu beurteilen, toxische Reaktionen dagegen waren bei dem von uns getesteten Vertreter dieser Art deutlich häufiger. Nach Untersuchungen, die von anderer Seite angestellt worden sind (*Saphir*), müssen diese Reaktionen jedoch auf zugesetzte Duftstoffe bezogen werden. Erfahrungen aus der Praxis sollen im Gegenteil sogar gezeigt haben, dass z. B. die Hyperhidrosis der Hände bei der neuen Version der Thioglykolatpräparate nicht mehr auftritt. Friseurtechnisch dagegen bringt diese Entwicklung kaum einen Fortschritt.

IV) *Neuentwicklungen.*

Die Zahl der organischen Thioverbindungen, mit denen eine Krausung der Haare erreicht werden kann, ist sehr gross. — Da die entscheidende Funktion des Entwicklers nur an die Sulfhydrylgruppe geknüpft ist, stehen auch Verbindungen in Erprobung, die von der bisherigen chemischen Grundstruktur völlig abweichen. Auf nähere Einzelheiten kann in diesem Zusammenhang noch nicht eingegangen werden.

KLINISCHES BILD DER HAUTSCHÄDEN DURCH SAURE DAUERWELLPRÄPARATE (bei Friseuren)

Soweit Hauterscheinungen in unmittelbarem Anschluss an das Hantieren mit Sauerwellpräparaten zum Ausbruch kamen, handelte es sich meistens um Veränderungen vom Typ einer akuten Dermatitis der Hände, Unterarme, häufig auch mit Streuherden im Gesicht. Das ist wohl meist auf direkte Berührung zurückzuführen. Es bestanden meist nur leichtere ödematöse Schwellungen der Haut, besonders im Bereich der Finger- und Handrücken, und öfter kleine Bläschen bzw. Papulovesikeln als flächenhaftes Nässen mit Krustenbildung. Tiefe, z. T. blutige Rhagaden besonders interdigital und über den Handgelenken vervollständigen das Bild. Über starken Juckreiz wurde meistens geklagt. — Nicht selten waren die Erscheinungen an der rechten Hand ausgeprägter. Das hängt offenbar einfach damit zusammen, dass beim Wickeln der Haare

die rechte Hand bei den meisten Friseuren stärker in Anspruch genommen wird, sofern es sich nämlich um Rechtshänder handelt.

In vielen Fällen war aber aus der Anamnese zu entnehmen, dass die *ersten* Hauterscheinungen offenbar häufig weniger explosiv auftreten und im klinischen Bild Rhagaden und herdförmige Rötung mit meist reiner Bläschenbildung im Vordergrund stehen. Die Herde sind zunächst besonders gern in den Interdigitalräumen lokalisiert und bestehen oft einige Wochen vor der ersten explosionsartigen Eruption, die die Friseure dann gewöhnlich erst die Klinik aufsuchen lässt. Nach Absetzen der Noxe klingen die Erscheinungen rasch ab.

Verlauf, Lokalisation und auch Morphe dieser ersten Erscheinungen lassen also an Veränderungen im Sinne einer Dermato-Epidermitis vom erosiven Typus denken. Man könnte diese Erscheinungen dann zusammenfassen als Vorschaden auf toxischer Basis. Veränderungen dieser Art fanden sich auch unter den Probanden mit fraglich positivem und negativem Testungsausfall.

In nicht wenigen Fällen blieben die Hautschäden wesentlich diskreter, selbst in Fällen, in denen die epicutane Testung massiv positiv ausfiel.

Je weniger akut die Hautveränderungen auftraten, desto schwerer war eine Abgrenzung gegen Schäden anderer Genese, insbesondere auch Schäden durch alkalische Thioglykolate möglich. Die meisten Friseure arbeiteten gleichzeitig mit alkalischen Thioglykol- und Sauerwellpräparaten. So ist die häufig auftretende Hyperhidrosis z. B. sicher allein auf den Umgang mit alkalischen Thioglykolat-Entwicklern zu beziehen. Öfter wurde auch über brechende und splitternde Nägel geklagt. Als Ursache dafür wurde teilweise die Sauerwelle angeschuldigt.

TOXISCHE UND ALLERGISCHE REAKTIONEN AUF SAURE KALTWELLENTWICKLER

Chemisch handelt es sich bei den sauren Kaltwell-Präparaten um Derivate der Thioglykolsäure, und zwar hauptsächlich

um Hydrazide und Ester. Der saure pH wird durch Zusatz von Essig- oder Zitronensäure eingestellt. – Vereinzelt wird in den Präparaten auch unverändert alkalisches Ammoniumthioglykolat als Entwickler verwendet. Lediglich der pH ist gegenüber den alten alkalischen Präparaten durch Zusätze in den sauren Bereich verschoben. –

Um exakte zahlenmässige Unterlagen zu gewinnen, wurden epicutane Testungen an insgesamt 160 Friseuren und etwa 100 Vergleichspersonen aus dem Krankengut der dermatologischen Universitätsklinik München angestellt. Es handelte sich um vier grosse Probanden-Gruppen.

Gruppe I: Patientinnen mit Schäden nach Kaltwellung.

In dieser Gruppe (PS) handelt es sich um Patientinnen, bei denen im Anschluss an das Legen einer Kaltwelle Haar- oder Hautschäden aufgetreten sind. Insgesamt kamen in den Monaten Februar–Juni 1958, in denen diese Testungen im wesentlichen durchgeführt wurden, nur 2 solcher Fälle zur Beobachtung, wobei der eine Fall noch auf die Verwendung der älteren Thioglykolentwickler zurückgeht und damit für unsere Betrachtung ausscheidet.

Gruppe II: Berufskrank gemeldetes Friseurpersonal.

In dieser Gruppe (BF) sind Friseure und Friseusen zusammengefasst, die als Patienten in ambulanter oder stationärer Klinikbehandlung standen oder zwecks Erstellung eines Gutachtens in die Klinik zur Untersuchung kamen. Sie waren alle nach Ziffer 19 der 3.–5. Berufskrankheitenverordnung den Berufsgenossenschaften und Landesgewerbeärzten gemeldet. Insgesamt wurden in dieser Gruppe 14 Probanden erfasst.

Gruppe III: Friseurlehrlinge der Berufsschule München.

Da die Münchner Berufsschule von etwa 1000 angehenden Friseuren und Friseuren besucht wird, konnten grössere Reihentestungen durchgeführt werden. – Eine Auswahl wurde in dieser Gruppe (SCH) insofern von vorneherein getroffen, als wir nur solche Lehrlinge zu unseren Testungen heranzogen, die mindestens schon mehrere Wochen mit sauren Kaltwellpräparaten gearbeitet hatten. Naturgemäss erfassten wir so überwiegend Lehrlinge im 2. und 3. Lehrjahr. Es darf aber angenommen werden, dass auch bei den einfacheren Arbeiten wie Kopfwäsche u.ä., die gewöhnlich am Anfang der Lehre stehen, bereits Kontaktmöglichkeiten mit Dauerwellpräparaten gegeben waren.

Mittels genauer Berufsanamnese und klinischer Anamnese wurden die für die Deutung der Testungsergebnisse notwendigen Unterlagen gewonnen. – Mit insgesamt 149 von etwa 500 wenigstens teilanamnestisch erfassten Lehrlingen

ist diese Gruppe weitaus die stärkste. Wegen Unregelmässigkeiten in der Durchführung oder Ablesung der Testung wurden 20 Probanden ausgeschieden.

Gruppe IV: Hautkranke Patienten der Klinik.

Insgesamt wurden in dieser Gruppe (VP, Vergleichspersonen) 62 Personen einer Testung unterzogen. Es handelte sich um ein gemischtes Krankengut, und zwar ausschliesslich Männer, bei denen mit ausreichender Sicherheit ein früherer Kontakt mit Kaltwellpräparaten ausgeschlossen werden konnte. Testversuche mit solchen Probanden erlauben selbstverständlich keine Aussagen über eine mögliche Sensibilisierung durch die getesteten Präparate, sondern allenfalls über ihre toxischen Auswirkungen.

Zur Technik und Auswertung der Testungen.

An Testlösungen standen uns 7 der gebräuchlichsten, handelsüblichen sauren Kaltwellentwickler zur Verfügung. Sie wurden in zwei gesonderten Lämpchenreihen zur Einwirkung gebracht. Dabei wurde die eine der beiden Reihen mit den unverdünnten (also etwa 7%-igen) Präparaten, die andere mit auf das vierfache Volumen mit aqua bidest. verdünnten Lösungen beschickt.

Bei unseren Testungen hatten wir zu Beginn unverdünnte Kaltwellpräparate verwendet. Die sehr grosse Zahl der positiven Reaktionen liess aber bald den Verdacht aufkommen, dass es sich mindestens z.T. um fakultativ toxische Reaktionen handeln müsse. – Wir führten daraufhin Vergleichstestungen an hautkranken und -gesunden Patienten der Klinik, die nur rein toxische Reaktionen erwarten liessen, durch. Dabei ergab sich:

- 1) Die unverdünnten sauren Kaltwellpräparate sind nicht obligat toxisch.
- 2) Um fakultativ toxische Reaktionen mit hinreichender Sicherheit auszuschliessen, ist mindestens eine vierfache Verdünnung notwendig.

Erst bei dieser Konzentration war auch eine genügend deutliche Abhebung toxischer gegen allergische Reaktionen zu erwarten.

Diese Trennung stellt zuweilen Probleme und ist im Grenzfall oft überhaupt nicht möglich.

Die klassischen Unterscheidungsmerkmale jedenfalls sind keineswegs immer alle deutlich ausgeprägt. Als Charakteristika für toxische Reaktionen gelten:

- 1) *Steiler Konzentrationsgradient.* Im Gegensatz dazu ist für allergische Reaktionen typisch, dass auch noch sehr niedrige Konzentrationen zu einer massiv positiven Reaktion führen.
- 2) *Steiler Zeitgradient.* Schwere bullöse Reaktionen schon nach 24 Stunden sind immer sehr verdächtig auf einen toxischen Wirkungsmechanismus.
- 3) *Strenge Begrenzung* der Reaktion auf das Lämpchenareal. Allergische Reaktionen zeigen häufig eine Ausdehnung über die Lämpchengrenze hinaus.
- 4) *Keine Fernwirkung.* Bei allergischen Reaktionen sind sie nicht gar so selten, besonders natürlich, wenn die Testung zu dicht an das akute Stadium des Ekzems angeschlossen wird.

5) *Physikalische Einflüsse und pathologisch-physiologische Hautfaktoren* spielen bei der toxischen Reaktion eine viel grössere Rolle als bei der allergischen.

6) *Rasches Abklingen* der Reaktion nach Absetzen der Noxe. Allergische Reaktionen verstärken sich eher noch bis zur zweiten Ablesung.

Ergebnisse und Beurteilung.

Die Testungen erfassten 207 (227) Probanden der Gruppen I–IV, die sich wie folgt verteilen: Gruppe I: 2, Gruppe II: 14, Gruppe III: 129 (149), Gruppe IV: 62.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle I zusammengestellt. Als positiv wurden nur die Reaktionen eingetragen, die sich zwischen der ersten und zweiten Reaktion verstärkten oder wenigstens gleichblieben. Meistens waren in diesen Fällen auch noch andere Zeichen für das Vorliegen einer Allergie zu erheben. – Reaktionen, die bei der zweiten Ablesung bereits eine rückläufige Tendenz zeigten, sind unter fraglich positiv aufgeführt. Fälle, in denen auf die verschiedenen Präparate sowohl eine positive als auch eine fraglich positive Reaktion eintrat, sind nur unter positiv gezählt.

Ein wichtiges Ergebnis zeigt sich bereits in Gruppe I (PS), wenn man Testung und Anamnese der Patientin H.P. einander gegenüberstellt.

Die Patientin kam mit einem generalisiertem Ekzem nach Legen einer Kaltwelle mit Thioglykolatentwickler in die Klinik.

Die epikutanen Lämpchenproben ergaben, dass *keine* Überempfindlichkeit gegen alkalisches Thioglykolat, wohl aber eine solche gegen saure Wellpräparate vorlag. Die genaue Anamnese ergab dann, dass sich die Patientin etwa 3 Monate vorher eine Sauerwelle hatte legen lassen, und zwar, wie sie mit aller Bestimmtheit und in Übereinstimmung mit ihrem Friseur angeben konnte, die erste und einzige. Es waren damals einige Tage später flüchtige Hauterscheinungen im Gesicht aufgetreten, wohl als Manifestation einer vollzogenen Sensibilisierung, denn bei der nächsten Wellprozedur mit alkalischem Thioglykolatentwickler alter Form kam es dann zu dem erwähnten generalisierten Ekzem. – Man kann sich den Mechanismus so vorstellen, dass nicht fixierte Reste des sauren Entwicklers von

TABELLE I
 Von den positiven und fraglichen Reaktionen fallen auf Präparat:
Epikutantestungen mit Dauerwellpräparaten aus der Gruppe der sauren und alkalischen Kaltwellentwickler.

Saure Kaltwellentwickler										Alkalische Kaltwellentwickler					
Probanden		Reaktionen			I	II	III	IV	V	VI	VII gesäuert Alkal.	I	Kaltwell Konz.	II 10%	III
Gruppe	Zahl	Negat.	Fragl.	Posit.	Hydra- zid	Hydra- zid	Thio- glykolat	?	Ester	Ester	Thio- glykol.	Alkal. Thiogly.	Alkal. Thiogly.	Alkal. Thiogly.	Alkal. Thiogly.
I, PS	2(1)	0	I	I	1+	1+	0	1?	1+	0	0	0	0	0	0
II, BF	14	I	0	13	10+	12+	5+	1+	7+	5+	2+	2+	3+	2+	2+
					1?	1?	2?		3?			3?	5?	1?	1?
III, SCH	129	77	37	15	12+	13+	3+		4+		1+	1+	1+	0	0
					20?	18?	20?	7?	67?	7?	5?	5?	4?		
IV, VP	62	54	-	8	0	0	6+	6+	56+	4+	4+	0	0	0	0

der vorangegangenen Daurwellung wieder in Lösung und damit zur Wirkung kamen. Zahlreiche Friseure haben uns diese Möglichkeit später aus ihrer Praxis bestätigen können, nur dass es dabei gewöhnlich zu einem Rezidiv bei einem Friseur kam.

Damit besagt dieser Fall aber, dass offenbar schon bei *einmaligem Kontakt eine Sensibilisierung gegen saure Wellpräparate möglich ist*, ganz im Gegensatz zu Verhältnissen bei alkalischen Thioglykolatentwicklern, bei denen ein zeitlich langer und sehr intensiver Kontakt Voraussetzung ist (*Borelli*).

Ergebnisse in Probandengruppe III (zu Tab. I).

In der Gruppe III (SCH) handelte es sich um Friseurlehrlinge, die im Rahmen grösserer Testungsreihen in der hiesigen Berufsschule für Friseure erfasst wurden. – Zur Diskussion stehen hier die Testungsergebnisse mit handelsüblichen sauren Kaltwellentwicklern, die zur Testung auf das vierfache Volumen verdünnt worden sind.

Die Tabelle zeigt als zunächst auffälligstes Ergebnis einen ausserordentlich hohen Anteil positiver und fraglich positiver Reaktionen, zusammengerechnet über 40 %.

Aufgegliedert entfallen davon immerhin noch 14 Probanden (von 129), das sind 11,6 %, auf die Gruppe der sicher positiven Reaktionen, denen 37 Probanden = 28,7 % mit fraglich positiven Reaktionen gegenüberstehen. Vergleicht man dieses Ergebnis etwa mit den Testungen auf Kaltwellentwickler von *Borelli* im Jahre 1955 an derselben Friseur-Schule, also an einem vergleichbaren Testgut, so wird der Eindruck noch unterstrichen. Von 447 Probanden reagierten damals nur je zwei, also nicht einmal 0,5 %, positiv bzw. fraglich positiv.

Eine nähere Auswertung in der Gruppe der sicher positiven Reaktionen ergab zunächst, dass mit einer Ausnahme auch tatsächlich alle Probandinnen Hautveränderungen aufwiesen, zumeist im Sinne eines akuten Ekzems an den Händen, in einigen Fällen aber auch nur sehr diskret in Form von Schrunken und gelegentlichem Brennen und Jucken. Der Zusammenhang mit den sauren Wellen konnte in der Anamnese in fast

allen Fällen deutlich herausgestellt werden. Ein Teil der Friseure stand wegen der Hautveränderungen auch schon ein- oder mehrmals in ärztlicher Behandlung.

Das durchschnittliche Intervall zwischen erstem Kontakt und dem Auftreten der Hauterscheinungen betrug ca 3 Monate.

In dieser Gruppe stellt sich an einem Fall die Frage nach dem Vorliegen einer Gruppen-Allergie. Die Testung hatte hier eine deutlich positive Reaktion sowohl auf alkalische Thioglykolatentwickler wie auf saure Kaltwellpräparate ergeben. – Die ersten Hauterscheinungen im Sinne eines Ekzems tauchen in der Anamnese bereits *vor* Einführung der Sauerwellpräparate auf. Eine Testung wurde zum damaligen Zeitpunkt jedoch nicht durchgeführt, und die Friseurin hat auch später immer mit *beiden* Typen von Dauerwellpräparaten gearbeitet. Eine Verschlechterung des Befundes sei besonders beim Arbeiten mit sauren Präparaten eingetreten. Die Verhältnisse liegen also wieder unklar und der Fall scheidet für eine Beantwortung im Sinne der Fragestellung aus.

Interessant war schliesslich noch die Aufschlüsselung der Ergebnisse nach der Chemie der einzelnen sauren Kaltwellentwickler. Darauf wird noch eingegangen.

Als schwierig erweist sich die Deutung der grossen Gruppe fraglich positiver Reaktionen. Um hier ein klareres Bild zu gewinnen, klammerten wir zunächst *die* Fälle aus, in denen sich die Reaktion auf ein bestimmtes Präparat (Nr. V) beschränkte, weil wir mit ihm an sicher nicht sensibilisierten hautkranken und -gesunden Vergleichspersonen eine ausserordentlich hohe Quote toxischer Reaktionen gesehen hatten. – Von den verbleibenden 29 Probanden zeigten 11 Hauterscheinungen, die auch anamnestisch z. T. sicher auf saure Kaltwellentwickler bezogen werden konnten. Inwieweit hinter diesen als fraglich positiv eingestuften Reaktionen vielleicht doch eine echte Allergie steckt, wird im Rahmen der Diskussion über die Ergebnisse in Gruppe IV erörtert werden.

Selbst wenn man einmal davon absieht, dass sich der Prozentsatz der Allergien auf saure Kaltwellentwickler möglicher-

weise noch über 11,6 % hinaus erhöht, ergibt sich damit doch schon ein grundlegend anderes Bild als bei den alkalischen Thioglykolatpräparaten, bei denen echte Allergien ja nur selten eine Rolle spielen und auch im allgemeinen einen jahrelangen intensiven Kontakt zur Voraussetzung haben (*Borelli*).

Letzteres ist besonders im Hinblick auf das Auftreten von Allergien im Kundenkreis wichtig.

In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen ist eine bestimmte Gruppe saurer Kaltwellentwickler, zu deren Lasten die bei uns festgestellten Allergien in erster Linie gehen, auch bereits wieder vom Markt gezogen worden.

Abschliessende Aussagen lassen sich aus den bisher diskutierten Ergebnissen allein über die möglichen toxischen Auswirkungen der getesteten Präparate nicht machen.

Um die Auswertungen in dieser Gruppe zu vervollständigen, wurde schliesslich noch die Frage erörtert, ob Hautveränderungen in Abhängigkeit vom Umgang mit Sauerwellpräparaten auftreten bei gleichzeitig negativem Testungsausfall. Wenn man einmal davon absieht, dass Fälle beschrieben sind, in denen eine echte Allergie nur im Abrisstest nachgewiesen werden konnte, müsste es sich hier um toxische Hautreizungen handeln, die entweder nur auf mazerierter Haut oder durch Kombinationseffekt (Alkalischaden) oder durch Summation an sich unterschwelliger Reize in Erscheinung treten. Letzteres spielt bei den Thioglykolentwicklern eine überraschende Rolle, wie Untersuchungen von *Ellerbroek* und von *Borelli* gezeigt haben.

Soweit hier nun Hauterscheinungen angegeben wurden (14 Probanden) handelt es sich neben Hyperhidrosis, brechenden Nägeln oder Veränderungen von der Art der Waschhände, wie man sie ja bei sehr vielen Friseuren sieht, vor allem um interdigitale Rhagaden, vereinzelte Bläschen und herdförmige Rötungen. Die Hauterscheinungen traten oft (und manchmal nur) bei Arbeitshäufung auf und zuweilen auch ziemlich unabhängig von der Art der geleisteten Arbeit. Relativ häufig wurde Eishampoon angeschuldigt. Wir haben in einem Teil dieser Fälle die mitgebrachten Arbeitsstoffe nachgetestet, sind

aber nie zu einem positiven Ergebnis gekommen. Zum Teil wurden die Erscheinungen aber doch mit ziemlicher Sicherheit auf den Kontakt mit sauren Wellpräparaten bezogen. Wenn die absoluten Zahlen auch nicht sehr gross sind, so kann man aus diesen Ergebnissen doch wohl auf eine toxische Wirkung der sauren Wellpräparate schliessen, wenn auch in vielen Fällen vielleicht nur auf dem Boden eines Alkalivorschadens. Zahlenmässig spielen diese Schäden allerdings offenbar nicht *die* Rolle wie bei den Thioglykolentwicklern.

In der Gruppe IV sind hautkranke Patienten der Klinik zusammengefasst, die zu Vergleichstestungen herangezogen wurden. Es handelt sich ausschliesslich um männliche Probanden und selbstverständlich Nichtfriseure, um einen früheren Kontakt mit Kaltwellpräparaten möglichst auszuschliessen. Die Probanden dieser Gruppe lassen demnach kaum eine allergische Reaktion erwarten; die Ergebnisse lassen lediglich Schlüsse auf toxische Wirkung der geprüften Stoffe zu.

Getestet wurde mit denselben Präparaten wie in Gruppe III und mit denselben Verdünnungen. Das Präparat Nr. V ist bei den Zählungen nicht berücksichtigt. – Bei der Ablesung wurde in dieser Gruppe, in der ja nur toxische Reaktionen zu erwarten sind, lediglich zwischen positiv und negativ unterschieden.

Nach den Ergebnissen in Gruppe III (SCH) war es nicht überraschend, dass auch bei diesen Probanden noch 13 % eine positive Reaktion zeigten, waren es doch dort 28 % fraglich positive (toxische?) Reaktionen gewesen. Interessant an dem Ergebnis ist zum einen die grosse Differenz zwischen den beiden Zahlen insofern, als sie es wahrscheinlich macht, dass sich unter den fraglich positiven Reaktionen der Gruppe III (SCH) eine grössere Anzahl echter Allergien verbirgt, deren Einstufung unter die allergischen Reaktionen lediglich an den unbefriedigten Kriterien zur Abgrenzung toxischer gegen allergische Reaktionen scheiterte.

Andererseits kann nach dem Ergebnis in der Gruppe IV aber auch kein Zweifel bestehen, dass neben der sensibilisierenden Wirkung der sauren Kaltwellpräparate fakultativ toxische Reaktionen in der Praxis eine nicht unbedeutende Rolle spielen

müssen. Dem entspricht der hohe Prozentsatz der fraglich positiven Reaktionen in Gruppe III (SCH), das Auftreten von Hautschäden mit sicherer Beziehung zu den Sauerwellpräparaten bei Probanden der Gruppe III mit negativem Testungsausfall, die positiven Reaktionen in Gruppe IV (VP) und dementsprechend schliesslich auch die zur Beobachtung gekommenen flüchtigen Reizerscheinungen an Kundinnen nach dem Legen von Dauerwellen mit sauren Präparaten.

In der Gruppe II (BF) handelte es sich um berufskranke Friseure, bei denen ein besonderes exakter Vergleich zwischen Klinik, Anamnese und Testungsergebnis möglich war.

Mit Ausnahme von einem Fall, der als Überempfindlichkeit gegen p-Amino-diphenyl-Amin aufgedeckt und abgetrennt werden konnte, war der Zusammenhang zwischen dem Kontakt mit Sauerwellpräparaten und dem Ausbruch der Hauterscheinungen (oder zumindest einer akuten Verschlechterung) anamnestisch eindeutig. Ebenso eindeutig fiel auch das Testungsergebnis aus. Von der erwähnten Ausnahme abgesehen zeigten die sauren Präparate bei allen Probanden sichere positive Reaktionen. Lediglich in einem Fall konnte anamnestisch nicht sicher geklärt werden, bei welcher Gelegenheit sich die Patientin sensibilisiert hatte. Ein direkter Umgang mit sauren Entwicklern war hier nicht gegeben. Da man aber heute weiss, dass die sauren Wellpräparate offenbar häufig auch noch nach dem Fixieren in Spuren im Haar bleiben und anlässlich einer Kopfwäsche etwa wieder in Lösung gehen und aktiv werden können, scheint auch dieser Fall erklärlich.

Das *Sensibilisierungsintervall* beträgt nach unseren Beobachtungen am häufigsten ca 3 Monate. In zwei Fällen werden nur wenige Tage angegeben. Das erscheint nach den bisherigen Erfahrungen zwar durchaus möglich, aber wenigstens in einem dieser beiden Fälle unsicher insoweit, als andere Angehörige desselben Betriebes schon Wochen vorher probeweise mit sauren Entwicklern gearbeitet hatten.

Eine interessante Frage wird mit dem Testungsergebnis dieser Gruppe insofern noch angeschnitten, als von den 14 Probanden 3 eine sicher positive und 6 eine fraglich positive

Reaktion gleichzeitig auch auf Ammoniumthioglykolatentwickler zeigten. Ob es sich dabei aber um eine *Gruppenallergie* handelt, ist gerade an diesem Testgut schwierig zu entscheiden, weil gewöhnlich sowohl jahrelanger Umgang mit alkalischen Kaltwellentwicklern als auch eine zur Sensibilisierung ausreichende Kontaktmöglichkeit mit Sauerwellpräparaten gegeben ist.

R. L. Mayer hat für Phenylendiamine, Toluidine, Amino-phenole Aminoazofarbstoffe sowie deren Acetyl- und Diacetyl-derivate diese Erscheinung zum ersten Mal beschrieben. Später wurden noch andere Kombinationen bekannt, so p-Phenylendiamin, Anilin und Lokalanästhetika oder die p-Aminobenzoesäuregruppe durch *Flandin, Rabeau & Ukraijszyk*, Lokalanästhetika und Sulfonamide durch *Philipps, Rogers & Sulzberger*, und schliesslich aromatische Amine, aromatische Nitroverbindungen und Lokalanästhetika durch *Sidi & Tzanck*.

Die Bedeutung dieses Phänomens liegt darin, dass nach Sensibilisierung durch eine einzige Verbindung im Extremfall Überempfindlichkeit gegen eine ganze Serie von Stoffen auftreten kann.

Um die Verhältnisse bei sicherer doppelter Allergie zu charakterisieren, geben wir nachfolgende Fallbeschreibungen: Der Patient G. A., seit 21 Jahren im Beruf, hatte etwa 2 Jahre nach Aufnahme der Arbeit mit ammoniakalischen Thioglykolentwicklern das erste Kontaktekzem. Die epicutane Testung wie auch zahlreiche explosionsartige Rezidive nach unvorsichtigem Hantieren liessen keine Zweifel daran, dass es sich um eine echte Allergie gegen Thioglykol handelte. – Nach Einführung der Sauerwellpräparate versuchte G. A. – zunächst ohne besondere Vorsichtsmassnahmen – auf die neuen Präparate auszuweichen. Das hatte aber sofort wieder ein Rezidiv zur Folge. Die Nachtestung ergab Überempfindlichkeit sowohl gegen die mitgebrachten sauren Präparate, als auch gegen ammoniakalische Thioglykolatentwickler. – Die Verhältnisse liegen in diesem Falle jedoch insofern nicht klar genug für eine Deutung im Sinne einer Gruppenallergie, als einmal ein gleichzeitiger Kontakt mit alkalischen Thioglykolaten beim

Zustandekommen des fraglichen Rezidivs nicht mit hinreichender Sicherheit ausgeschlossen werden konnte und zum anderen auch Sensibilisierung gegen die sauren Präparate nach einmaligem Kontakt möglich ist.

Wesentlich übersichtlicher liegt dagegen ein zweiter Fall der Friseurin R. B. – Seit 15 Jahren im Beruf. Umgang mit alkalischen Thioglykolatentwicklern seit deren Einführung. In der Anamnese keine Hauterscheinungen ausser einer geringgradigen Kaltwell-Hyperhidrosis der Hände.

Etwa 3–4 Monate nach Einführung der sauren Dauerwellpräparate im Geschäft trat bei Frau R.B. ein typisches akutes Kontaktekzem der Handrücken und Handgelenke auf mit starker Schwellung, Rötung und Papulovesikelbildung. Eine in unserer Klinik durchgeführte epicutane Testung ergab deutliche Überempfindlichkeit gegen die sauren Präparate, mit denen die Patientin gearbeitet hatte. Zugleich liess sich eine Überempfindlichkeit bei der Testung alkalischer Kaltwellentwickler nachweisen, die sich wahrscheinlich – bei Berücksichtigung der Anamnese – erst durch den Umgang mit sauren Thioglykolen entwickelt haben dürfte. Dieser Fall spricht doch sehr für die Möglichkeit einer Gruppenallergie, wenn man nicht annehmen will, dass gerade in eben den 3 Monaten, in denen sich die Überempfindlichkeit gegen die Sauerwelle entwickelt hat, auch isoliert eine Sensibilisierung gegen alkalisches Thioglykolat manifest geworden ist.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse in einem dritten Fall. Nur trat hier bereits wenige Tage nach dem Kontakt mit der ersten Sauerwelle eine akute Dermatitis im Bereich der Hände auf. Die Testung ergab dann gleichfalls Überempfindlichkeit sowohl gegen saure als auch gegen alkalische Thioglykolpräparate. Nach erfolgter Abheilung trat sofort wieder ein Recidiv auf, jetzt einwandfrei nach Kontakt mit einem alkalischen Thioglykolpräparat.

Unter den Fällen mit fraglicher Gruppenallergie in der Testung ist ein weiterer, der die Vermutung in diese Richtung lenkt: Die Friseurin B.F. hatte etwa seit 3 Monaten mit alkalischen Thioglykolatentwicklern Kontakt. Saure Präparate ka-

men in ihrem Geschäft noch nie zur Verwendung. Vor einigen Wochen traten erstmals Hauterscheinungen an den Händen mit Rötung, Schwellung und Bläschenbildung auf. Bei der epicutanen Testung in unserer Klinik fiel die Reaktion auf saure Wellpräparate eindeutig positiv, diejenige auf alkalische Thioglykolatentwickler jedoch nur im Sinne einer fraglich toxischen Wirkung aus. — Unterstellt man in diesem Falle, dass tatsächlich kein Kontakt mit sauren Präparaten stattgefunden hatte, dann lässt sich das Ergebnis der Testung gleichfalls als Gruppenallergie deuten.

Unsere späteren Testungen erbrachten in 4 weiteren Fällen einen begründeten Anhalt für das Vorliegen einer Gruppenüberempfindlichkeit. *Diese 4 Testungsergebnisse werden in der nachfolgenden Tabelle 2 wiedergegeben.*

Die Befunde deuten darauf hin, dass durch den Umgang mit sauren Kaltwellentwicklern eine Allergie gegen die ganze, auch die alkalische, Thioglykolatgruppe provoziert werden kann.

Zur gleichen Zeit, in der unsere Untersuchungen im süddeutschen Raum liefen, prüfte Schulz die Verhältnisse in Norddeutschland. Der Autor gelangte zu der Überzeugung, dass man mit Recht von einer Thioglykol-Gruppenallergie sprechen könne.

Schulz testete in der Reihe neben Thioglykolsäurehydrazid und Thioglykolsäure-Glykol-halb-Ester (den Vertretern der handelsüblichen sauren Dauerwellen) noch

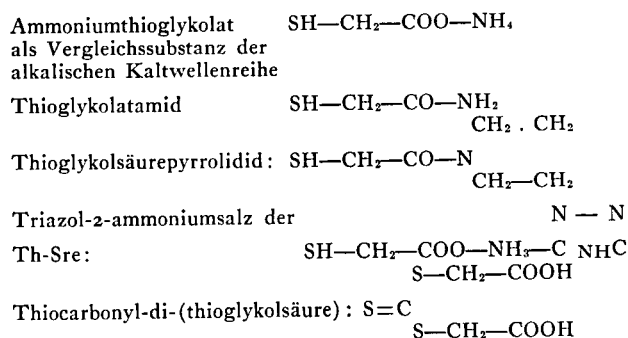


TABELLE II

Saure Kaltwellentwickler								
Stunden:	24				48			
Patient:	A	B	C	D	A	B	C	D
Thioglykolsäure- hydraz. Präparat I...	+	+	+	++	++	+	+	+++
Thioglykolsäure- hydraz. Präparat II..	—	+	+	+	—	(+)	+	+
Saure Welle A (pH 6,1)	—	(+)	Ø	Ø	—	Ø	Ø	Ø
Saure Welle B nicht im Handel	—	(+)	+	+	—	Ø	—	Ø
Thioglykolsäure Ester I	++	++	+	Ø	++	+ / ++	+ / ++	++
Thioglykolsäure Ester II	—	Ø	Ø	(+)	(+)	Ø	Ø	Ø
Mit Kohlensäure sauer eingestellt alk.								
Kaltwellentwickler ...	—	(+)	Ø	Ø	—	(+)	Ø	Ø

Alkalische Kaltwellentwickler								
Stunden:	24				48			
Patient:	A	B	C	D	A	B	C	D
Alkal. Ammoniumthioglykolat-Emul- sions-Entwickler (handelsüblich)	I	+	+	+	+	++	+	+
Kaltwell-Konzentrat								
Ammoniumthioglykolat	II	+	+	+	+	+	+	++
Alkalischer 10%-iger Ammonium- Thioglykolat-Entwickler	III	+	+	Ø	Ø	++	+	Ø
Alkalischer 8%-iger Ammonium- Thioglykolat-Entwickler	IV	+	+	(+)	Ø	++	+	Ø

Bei einigen Patienten wurden auch Th-Sre-Propylenglykol-ester und N-Aminoäthyl-thioglykolsäureamid mit in die Untersuchungen einbezogen.

Es fanden sich bei einer Reihe der Patienten positive Test-ergebnisse auf die meisten der geprüften Thioglykolsäureabkömmlinge. Einige der wahrscheinlich durch Thioglykolsäurehydrazide sensibilisierten Patienten reagierten positiv auf Gly-

kolat und Ester. Umgekehrt fanden sich auch positive Tests auf Thioglykolsäure-hydrazide bei einigen durch Thioglykolsäure-Ester überempfindlich gewordenen Personen. Zugleich waren bei einer Reihe von Versuchspersonen auch positive Ausfälle auf die übrigen genannten Thioglykolsäure-Abkömmlinge beobachtbar. Für die Annahme einer Gruppensensibilisierung auf Moleküle mit dem Thioglykolsäure-Rest mit einer freien SH-Gruppe sprach auch, dass Schulz negative Befunde bei Kontrolltesten mit anderen bekannten Sensibilisatoren, z. B. Terpentin, Calcium bichromat usw. erheben konnte.

Unsere Tierexperimente an Meerschweinchen und die ebenfalls von Schulz durchgeführten Prüfungen deuten ebenfalls darauf hin, dass durch Thioglykolsäureabkömmlinge Gruppenallergien ausgelöst werden können.

Wenn man die Ergebnisse zusammenfasst, so zeigt sich, dass bei alkalisch eingestellten Thioglykolatpräparaten toxische Wirkungen, und zwar öfter auf lange Sicht, d. h. bei langdauerndem und intensivem Kontakt, ganz im Vordergrund stehen. Darum sind die auftretenden Hautschäden auch weitgehend auf Friseurpersonal beschränkt. Soweit Schäden bei Kundinnen auftreten, scheint es sich nach den bis heute vorliegenden Erfahrungen meistens um eine Folge unsachgemässer Technik zu handeln.

Bei den neuerdings zur Verwendung gekommenen sauren Wellpräparaten dagegen spielen gleichermassen sensibilisierende wie toxische Faktoren eine bedeutsame Rolle, wobei das erscheinungsfreie Intervall in beiden Fällen kürzer zu sein pflegt. Dieses Ergebnis deckt sich mit den in der Praxis aufgetretenen Schwierigkeiten, bei denen die echten Allergien wohl nur deshalb zunächst im Vordergrund standen, weil sie gewöhnlich dramatischer verliefen.

Ein interessanter Nebebefund ergab sich noch, als man die positiven Reaktionen der Gruppe IV (VP) auf die nach ihren Hautleiden geordneten Patienten aufschlüsselte. Für absolute Zahlenangaben war das Testgut in unserem Falle wohl zu klein, es zeigte sich aber immerhin deutlich, dass die Ekzematiker den grösseren Anteil an den positiven Reaktionen stellten.

– Eine genauere Untersuchung dieses Befundes an Hand grösserer Testreihen wäre interessant, da diese Ergebnisse von einer anderen Seite Licht auf die Deutung der grossen Gruppe fraglich positiver (toxischer) Reaktionen beim Friseurpersonal werfen könnten.

ÜBERLEGUNGEN ZUR WEITEREN ENTWICKLUNG DER KALTWELLPRÄPARATE

Es steht eine ganze Reihe neuer saurer Wellpräparate in Erprobung, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann. Vielmehr sollen in diesem Rahmen Überlegungen allgemeiner Art zur Entwicklung und Prüfung von Dauerwellpräparaten diskutiert werden.

Der Chemiker, der vor die Aufgabe gestellt wird, ein neues Präparat zu synthetisieren, sieht sich sehr zahlreichen und verschiedenartigen Forderungen gegenüber. Grösse und Form der Moleküle, Quellwirkung auf die Haare, Reduktionsvermögen in Abhängigkeit vom pH, patentrechtliche Gesichtspunkte u. v. a. begrenzen seine Möglichkeit von vorneherein stark.

Hier seien nur solche Überlegungen diskutiert, die sich mit der Prüfung einer Verbindung auf toxische und sensibilisierende Wirkungen befassen, weil uns gerade in diesem Punkt eine bessere Ausschöpfung der vorhandenen Gegebenheiten notwendig zu sein scheint. Das wird auch darin deutlich, dass zu Beginn der Sauerwellära Präparate auf den Markt kamen, deren Produktion schon nach wenigen Monaten wegen auftretender Schwierigkeiten wieder eingestellt werden musste.

Die Prüfung eines neuen Präparates darf nicht stehenbleiben bei der Festlegung derartig diffuser Begriffe wie „Giftigkeit“ oder „Aggressivität“. So ist es z. B. zwar richtig, dass eine neutrale Verbindung chemisch gesehen in einer ganz bestimmten Weiss weniger aggressiv ist als eine Säure; aber es wird falsch, wenn man das auf die Toxikologie überträgt und folgert, dass sie deshalb auch weniger toxisch sein müsse. Toxizität läuft zwar parallel mit der chemischen Aktivität, aber sie beruht natürlich nicht *allein* auf säurespezifischen oder alkali-

spezifischen Reaktionen. Ausserdem muss auch an die Möglichkeit aktiver Spaltprodukte gedacht werden. Chemisch neutral ist deshalb nicht dasselbe wie chemisch indifferent und erst recht nicht dasselbe wie ungiftig. – Desgleichen wird die Feststellung der Letaldosis für ein bestimmtes Versuchstier bei peroraler oder parenteraler Applikation für sich allein nicht viel aussagen können über die praktische Brauchbarkeit einer Verbindung, auch wenn sich daran noch histologische Untersuchungen der Leber und anderer Organe oder Blutbildkontrollen anschliessen.

Die vollständige Erprobung eines neuen Präparates hat folgende toxikologischen Gesichtspunkte zu berücksichtigen:

1) *Sensibilisierende, ekzematogene Eigenschaften.*

Gewöhnlich bedient man sich zu ihrer Feststellung Modellversuchen an Tieren. Am geeignetsten hierfür scheint das Meerschweinchen, weil bei ihm die Sensibilisierungsverhältnisse denen beim Menschen ähneln. Man verfährt dabei so, dass man eine rasierte Hautstelle über Wochen und Monate mit der fraglichen Noxe einpinselt. Eine etwa auftretende Allergie stellt am besten nach einem freien Intervall mittels Lappchenprobe fest.

Die Schwächen dieser Methode liegen darin, dass es Allergien gibt, die erst nach sehr langem Kontakt manifest werden und dass im Modellversuch nicht alle Bedingungen aus der Friseurpraxis wirklichkeitsgetreu nachgeahmt werden können. Stoffe mit intensiver Sensibilisierungsfähigkeit und damit hoher Sensibilisierungsquote sind aber auf diesem Wege fraglos als solche zu erkennen.

2) *Toxische Eigenschaften.*

Es ist die lokale und die resorptive oder Allgemeinwirkung zu unterscheiden. – Für die Feststellung jener genügen verhältnismässig einfache Versuchsanordnungen, bei der Untersuchung der Allgemeintoxizität dagegen stellt sich das schwierige Problem, die percutane Resorption quantitativ zu erfassen. Erst wenn man die Resorption wenigstens der Grössen-

ordnung nach kennt, hat es einen Sinn, die toxische Allgemeinwirkung zu untersuchen. Dabei dürfte im allgemeinen die Letaldosis weit weniger interessant sein als etwa degenerative Parenchymschäden und Blutbildveränderungen bei fortgesetzter Einwirkung der Dosen, die grössenordnungsmässig in der Praxis zu erwarten sind. Es fällt ja doch auch niemand ein, etwa den Speiseessig oder eine Seifenlösung hinsichtlich ihrer praktischen Verwendbarkeit nach der Letaldosis bei intravenöser Applikation zu beurteilen.

PERKUTANE RESORPTIONSVERHÄLTNISSE

Die entscheidende Barriere für eindringende Stoffe scheint im stratum lucidum der Epidermis lokalisiert zu sein. – Es gibt verschiedene Theorien zur Erklärung der percutanen Resorptionsverhältnisse, voll befriedigen kann jedoch keine. Praktisch scheint es darauf hinauszulaufen, dass Verbindungen, die gut lipoid – und etwas wasserlöslich sind, am besten resorbiert werden (*Meyer-Overton*). Manche doppellösliche Verbindungen werden percutan so rapide resorbiert wie im Magen-Darmkanal. Elektrolyte in wässriger Lösung dringen überhaupt nicht ein. Das hängt mit der elektrischen Ladung der Hautmembran im stratum lucidum zusammen.

Eine grosse Bedeutung bei der Resorption kommt den Haarfollikeln zu, weil das Haar den Follikel im oberen Teil nicht vollständig ausfüllt und die Seitenwände der Follikel weniger resistent sind.

Unter besonderen Bedingungen kann die Resorption über das physiologische Mass hinaus erheblich vergrössert sein:

1) *Mechanische Läsionen.*

Obschon die Barriere nicht in den obersten Schichten der Epidermis zu suchen ist (Dicke der Hornschicht spielt fast keine Rolle, bei *Ichtyosis vulgaris* normale Resorption), kann eine kombinierte mechanische und chemische Beanspruchung der Epidermis, wie sie bei Friseuren gegeben ist, wahrscheinlich zu einer wesentlichen Erhöhung der Resorption führen,

indem die oben liegenden Schichten quellen und von Rhagaden durchzogen werden, so dass die Abnützung schliesslich bis an die entscheidenden Schranken heranreicht.

2) *Hautfeuchtigkeit.*

Eine gut durchfeuchtete Haut resorbiert etwas besser als eine trockene. Der transepidermale Weg ist erleichtert.

3) *Schwache Säuren, Laugen und Salzlösungen.*

Unter ihrem Einfluss kann sich die Hautelektrizität so verändern, dass sich die Verhältnisse z. B. beim Wasser umkehren. Unter normalen Verhältnissen tritt Wasser zwar leicht aus, aber nur in minimalem Umfang in umgekehrter Richtung ein. Das hat natürlich auch für hydropile Verbindungen Bedeutung.

4) *Stoffe mit kaustischem Effekt.*

Man hat beobachtet, dass Stoffe mit ätzenden oder adstringierenden Eigenschaften in hoher Konzentration weniger resorbiert werden (die Konzentration spielt ansonsten eine völlig untergeordnete Rolle). Entsprechend findet man, dass Vorbehandlung der Haut mit Adstringentien die Permeabilität für andere Stoffe herabzusetzen vermag.

5) *Lipoidlösungsmittel.*

Sie führen zu einer Zerstörung des Lipoidgerüsts der Zellmembranen. Man hat beobachtet, dass Vorbehandlung der Haut z. B. mit Chloroform wasserlösliche Verbindungen leichter eindringen lässt, wohingegen die Durchlässigkeit für lipoidlösliche Substanzen herabgesetzt wird. – Organische Lösungsmittel haben aber auch einen Effekt durch die Befreiung der Follikelporen vom Talg.

6) *Vehikelwirkung.*

Es gibt Stoffe, die eine ausgesprochene Schlepperwirkung haben. Im ganzen gesehen wird diese Tatsache aber im all-

gemeinen überbewertet. Entscheidend bleibt die Lipoidlöslichkeit der geschleppten Substanz selbst.

Für die Entwicklung von Kaltwellpräparaten wird man fordern müssen, dass die percutane Resorption in möglichst engen Grenzen bleibt. Das bedeutet für den Chemiker, dass er die Lipoidlöslichkeit klein halten muss. Verallgemeinerungen sind indessen nicht ohne weiteres möglich. So werden z. B. Ester mit im allgemeinen sehr gutem Permeationsvermögen nicht alle gleich gut resorbiert. Die Gründe dafür sind unbekannt. Molekylgrösse und -form allein, die natürlich auch eine Rolle spielen, reichen für eine Erklärung jedenfalls nicht aus. – Die Verhältnisse liegen also so, dass man aus der chemischen Struktur allein keine hinreichende Voraussage ableiten kann. Dazu sind ergänzende praktische Versuche notwendig.

Beschrieben sind z. B. titrimetrische Methoden. In neuerer Zeit bieten sich radioaktive Isotope zur Markierung an. Das sehr elegante Verfahren hat allerdings den Nachteil einer erheblichen Kostspieligkeit. – Auf Einzelheiten kann in diesem Rahmen nicht weiter eingegangen werden. – Kennt man die Resorption wenigstens der Grössenordnung nach, wobei sich die Versuche selbstverständlich nicht auf völlig intakte Haut beschränken dürfen, so wird man mit dem nächsten Schritt folgerichtig die toxischen Allgemeinwirkungen bei fortgesetzter (und genügend langer) Applikation entsprechender Dosen untersuchen. Dabei spielt die histologische Darstellung der lebenswichtigen Organparenchyme neben Blutbildkontrollen und eventuell Stoffwechsel- und Ausscheidungsuntersuchungen die wichtigste Rolle. Selbstverständlich wird man dabei auch die toxische Toleranz, d. h. die Spanne zur Schädigung – bzw. Letaldosis feststellen. Ist sie sehr klein, so verbietet sich die Anwendung des Mittels von selbst, weil ja die Resorption keine genügend konstante Grösse ist.

Die Vorsichtsmassnahmen werden sich aber nicht allein auf eine optimale Konstruktion des Entwicklermolekyls beschränken dürfen. Das Haar als Anhangsgebilde der Haut weist histochemisch eine sehr ähnliche Struktur wie ein Teil der Epidermis auf. Aller Wahrscheinlichkeit nach wird es deshalb

nie möglich sein, einen Entwickler zu finden, der bei optimaler Wirkung am Haar gleichzeitig nicht wenigstens auch lokale Veränderungen an der Haut der Hände setzt (zumindest bei fortgesetzter Einwirkung).

Auf zusätzliche Schutzmassnahmen kann daher nicht verzichtet werden. Sie müssen einerseits in einer Vermeidung aller Faktoren bestehen, die zu einer Vergrösserung der Resorption führen (s. oben), andererseits in aktiven Massnahmen, die die Einwirkung des Entwicklers auf die Haut der Hände auf ein Minimum herabzusetzen geeignet sind. Obwohl man mit fetthaltigen Schutzcremes bei alkalischen Kaltwellmitteln gute Erfolge gesehen hat (*Borelli*), ist die Abdeckung der Hände mit innen gut gepuderten Gummihandschuhen immer noch das Mittel der Wahl (einzelne Fingerlinge sind selbstverständlich nicht gleichwertig). Die meisten Kaltwellproduzenten haben dem auch bereits Rechnung getragen und ihre Arbeitsanweisungen entsprechend abgeändert. Insbesondere ist auch die vorbildliche Aufklärungsarbeit der Berufsschulen in diesem Zusammenhang zu erwähnen. Wenn der Erfolg bisher nur ein bescheidener war, so liegt das an dem Widerstand der Friseure, die sich aus der wenigstens anfänglichen Behinderung und Verlangsamung des Arbeitstempos bei Verwendung von Gummihandschuhen und aus der Furcht vor psychologisch verständlichen Reaktionen bzw. Fragen der Kunden erklärt. Zum Teil sind aber auch die sehr mangelhaften Vorstellungen vom Wirkungsmechanismus der Kaltwellentwickler bei den Friseuren auszuschuldigen. So begegnet man z. B. sehr häufig dem Einwand, dass sich die Hände mit der Zeit schon an die Präparate gewöhnen würden.

Weitere intensive und konsequente Aufklärungsarbeit ist daher zu fordern. Eventuell müssten sogar konkretere gesetzliche Massnahmen erwogen werden, die es dem Lehrherrn bzw. Arbeitgeber zur Pflicht machen, für eine entsprechende Überwachung der Schutzmassnahmen Sorge zu tragen.

LITERATURVERZEICHNIS

- Abderhalden, E., Suzuki, H. u. ao., Flaschenträger, B. & Lehnartz, E.*: Physiologische Chemie, Bd. I. Die Stoffe, 612, Heidelberg 1951.
- Astbury, W. T.*: X-Rays and the Stoichiometry of the Proteins. Adv. Encymol (Leeds) 3, 63, 1943.
- Ballof, E.*: Dermatolog. Gutachten 1, 88, 1952.
- Barban, C.*: J.A.M.A. ass. 140, 1208, 1949.
- Barth, E.*: Über ein myasthenisches Bild im Gefolge der Anwendung von Thio- glykolsäurederivaten in der Haarpflege (Kaltdauerwelle). Slg. Vergift. fälle Arch. Toxikol. 14, 60, 1952.
- Beck, H.*: Hauterkrankungen nach Anwendung des Kaltdauerwellenmittels Thio- glykolsäure. Nederl. Tijdschr. Geneesk. 2500, 36, 1947.
- Behrman, H. T., Combes, F. C., Weissberg, G., Mulinos, M. G., Milton, A. & Hurwitz, M.*: The cold permanent Hair-Waving Process: A Dermatologic and Clinical Study. J.A.M.A. 13, 1208, 1949.
- Bell, A. B.*: Cold waving and other industrial uses of Thioglycolic acid. Manu- facturing Chemist and Manufacturing Perfumer, XIX, 295, 1948.
- Bleier, A. H., Meyer, A. & Niedelman, L.*: Ammonia Dermatitis. Arch. Pediatr. 69, 445, 1952.
- Bloch, B.*: Ref. n. *Bonnevie, P.*: Ätiologie und Pathogenese der Ekzemkrankheiten (Monographie), Leipzig 1939.
- Boehm & Ziemessen*: zit. n. *J. Heller* in *J. Jadassohn's Handbuch*, XIII/2, Berlin 1927.
- Borelli, S.*: Möglichkeit der Haarformung und Verträglichkeit der Kaltdauer- wellpräparate. Hautarzt, 7, 337-348, 1956.
- Häufigkeit der Hautschäden b. Friseuren. Archiv f. Gewerbepathol. u. Ge- werbehygiene, 14, 686, 1956.
 - Toxische und allergische Reaktionen auf org. Schwefelverbindungen in Dauerwellenpräparaten. Sonderdruck, Hautarzt, 8, 159-167, 1957.
 - s. o. 8.5, 211-214, 1957; 8.6, 247-251, 1957.
 - Die Verträglichkeit verschiedener Friseurbedarfsstoffe. Hautarzt, 8, 371, 1957.
 - Titrimetrische Bestimmungen von Thio- glykolsäure und Kaltwellenentwick- lerlösungen. Hautarzt, 8, 411, 1957.
 - Schutzmassnahmen gegen Kaltwellenentwickler-Schäden der Haut. Haut- arzt, 8, 540, 1957.
 - Histologie von Lappchenproben mit Kaltwellenpräparaten zur Unterschei- dung toxischer und allergischer Testreaktionen. Hautarzt, 8, 498, 1957.
 - Die Verträglichkeit gebräuchlicher Haarfärbungspräparate, Farbstoff- grundsubstanzen und verwandter chemischer Verbindungen. Hautarzt, 9, 19, 1958.
- Burckhardt, W. & Amrain, H. P.*: Sensibilisierung mit Thioglycerin und Thio- glykolsäure am Meerschweinchen. Internat. Archiv. Allergy a. Appl. Im- munology (Basel) 5. Supplementum, Int. Arch. Allergy 57, 1954.

- Brunner, M. J.*: Medical aspects of home waving. Arch. of Dermat. 65, 316, 1952.
- Cappel, N. O. & Cappel, L. R.*: Cold permanent wave Solutions as an Irritant. Amer. Perfumer. Essent. Oil Rev., 48, 43, 1946.
- Carrié, C.*: Praktischer Leitfaden der beruflichen Hautkrankheiten, Stuttgart 1951.
- Carrié, C. & Stelzer, E.*: Untersuchungen über den Hautschutz bei gewerblicher Verwendung von Kaltwellpräparaten. J. medizin. Kosmetik 3, 1955.
- Cavigneaux, A. Ch., Fuchs, S. & Tara, S.*: Die Hautreaktion bei artefiziellen Dermatitis durch Dauerwellen bei Friseuren. Arch. malad. prof. 10, 1, 59, 1949.
- Christomanos, A. A., Flaschenträger, B. & Lehnartz, E.*: Physiologische Chemie, Bd. I. Die Stoffe, 612, Heidelberg 1951.
- Civatte, A.*: in „Les dermatoses allergiques“. Masson, Paris 1950.
- Cohen, M. H. M. P. & Yorck, P. A.*: Klinische Beurteilung des kalten Dauerwellenprozesses. Arch. of Dermat. 60, 1949, ref. Dtsch. Med. Wschr., 279, 1950.
- McCord, C.*: Toxicity of Thioglycolic acid used in cold permanent wave process. J.A.M.A. 29, 776, 1946.
- The Physiologic Properties of Thioglycolic Acid and Thioglycolates. The Science 15, 12, 1946.
- Cotter, L. H.*: Clinical Notes, Suggestions and New Instruments Thioglycolic acid poisoning in connection with the cold wave process. J.A.M.A. 7, 131, 1946.
- Downing, J. G.*: Arch. of Dermat. 63, 561, 1951.
- Exner, K.*: im Hause E. Merck, Darmstadt, pers. Mitt.
- Ellerbroeck, U.*: Über Haut- und Haarschäden durch Kaltwelle. Hautarzt 1, 305, 1950.
- Neue Beobachtungen zu der Frage der Hautschädigungen durch Kaltwelle. Hautarzt 3, 133, 1952.
 - Wodurch entsteht das Handekzem der Friseure. Friseur-Spiegel 4, 1952.
 - Über den Arbeitsschutz der Friseure gegenüber Kaltwellschäden, Berufsdermatosen 3, 171, 1955.
- Fischer, E.*: Die Verwendung der Thioglykolsäure als Keratolyticum. Arch. Dermat. u. Syph. 188, 3, 305, 1949; Medizin. Klinik 39, 1950.
- Flandin, B.*: Zitiert nach Borelli, Der Hautarzt, 9, 1.
- Flaschenträger, B. & Lehnartz, E.*: Physiologische Chemie, Bd. I, Die Stoffe, Heidelberg 1951 (Springer).
- Floret*: zit. n. W. Höfs, J. medizin. Kosmetik 119, 1954.
- Freund, F.*: Scheibenförmiger Haarausfall durch Kaltdauerwelle. Wien. Klin. Wschr. 278, 1951.
- Friederich, H. C.*: Ein Beitrag zur Schädigung des menschlichen Haares durch die kalte Dauerwellung. Ztschr. f. Haut- u. Geschlkh. IX, 191, 1950.
- Haarausfall nach Kaltwelle. Medizin. Klinik 1190, 1950.

- Friederich, H. C.*: Zur Frage der Schädlichkeit der kalten Dauerwellung im Bereich der Haut. Ztschr. ärztl. Fortbildung 45, 133, 1951.
- Über aktuelle Schädigungen im Friseurberuf. Dermatologische Gutachten I, 73, 1952.
 - Ist die Kaltwelle schädlich? J. med. Kosmetik 13, 1952.
 - Besteht die Aussicht, das degenerative Alkalieckzem der Friseure (wegen des Dauerkontaktes mit Alkali) so aufzuheben, dass Berufswechsel vermieden werden kann? Berufsdermatosen 2, 14, 1953.
 - & *Fröb, G.*: Zur Veränderung der Reissfestigkeit und Bruchdehnung des menschlichen Haares unter heute üblichen kosmetischen Einwirkungen. Dermat. Wschr. 121, 265, 1950.
 - & *Schaedel, M.*: Ein Beitrag zur Frage der Schädlichkeit der kalten Dauerwelle. Med. Rundschau 3, 1120, 1949.
- Fuchs*: Was kann zu Schäden beim Kaltwellverfahren führen? Dermat. Wschr. 120, 603, 1954.
- Gahlen, W.*: Experimentelles zur Alkaliwirkung. Arch. f. Dermat. 102, 65, 1951.
- Gasser, E.*: Coiffeurekzem, verursacht durch Thioglycerin enthaltende Kalt-dauerwellenwasser, Dissertation Zürich 1953.
- McGill, Ch. M.*: Cold Wave Dermatitis. Industrial Medicine, 238, 1947.
- Glaser, E.*: Die Schädigungen der Haut durch Beruf und gewerbliche Arbeit, herausgegeb. v. *M. Oppenheim, J. H. Rille & K. Ullmann*, Lpzg. 1928.
- Goddard*: J. Biol. Chem. 112, 361, 1936.
- Götz, H.*: in Fortschritte der praktischen Dermatologie und Venerologie, Bd. II, herausgeg. v. *A. Marchionini*, p. 40 u. 45, Heidelberg 1955.
- Goldman, L., L. Mason & McDaniel, W.*: Permanent Wave Process. J.A.M.A. 354, 1948.
- Goodman, H.*: Dermatitis from Cold wave permanent Chemicals: Random thought on a new source. The Urologic and cutaneous Review 49, 117, 1945.
- Gottron, H. A.*: ref. n. *W. Schneider*, Fette u. Seifen, 55, 309, 1953.
- Graul, E. H.*: Die Kaltwelle. Eine chemische und klinische Studie. Dermatolog. Wschr. 121, 579, 1950.

Gewerbeärztliche Vorschriften und Berichte:

Bericht der eidgenössischen Fabrikinspektoren und des Arbeitsarztes des Bundesamtes für Industrie, Gewerbe und Arbeit über ihre Amtstätigkeit in den Jahren 1947 und 1948, S. 139.

Kaltherstellung von Dauerwellen: Vgl. Bull. d. Eidgen. Gesundheitsamtes B-1/1949, 1.

Präparate zur Herstellung von Kaltdauerwellen. Bekanntmachung des Bayer. Staatsmin. d. Inneren v. 10.3.1950, Nr. III 8-5210 a 1;

v. 27.9.1950, Nr. III 8-5210 a 83;

v. 11.1.1952, Nr. III 8-5210 a 73;

- Bayer. Staatsanbeiger 1950, Nr. 12, 3; Nr. 39, 3.
 „ „ 1952, Nr. 3, 3; 1955, Nr. 28, 3.
 Ministerialamtsblatt d. Bayer. inn. Verwaltung 1950, 110 u. 353; 1952, 45; 1955, 360.
- Hariri, A.*: Die Gefahren der kalten Dauerwellen. Arch. Malad. prof. 101, 1949, ref. Dtsch. Med. Wschr. 751, 1949.
- Halbron, P.*: Paralyse bilaterale transitoire d'accomodation et de la convergence. Intoxication par le thioglycolate d'ammonium. Arch. d'Ophtalm. 9, 618, 1949.
- Haurowitz*: Biochemie (Kaltwell- und Friseurschäden). Basel-New York 1948.
- Haxthausen, H.*: Allergy in diseases of the skin, in Progress in Allergy II, 167 (Monographie) (Karger) Basel-New York 1949.
- Hell, C. G.*: Erfahrungen mit Fissan-Schutzsalben zur Verhütung von gewerblichen Hautschäden, Jahreshauptvers. Dtsch. Ges. Arbeitsschutz 27.-30.10. 1938 (Frankfurt/M.) pers. Mitt.
- Heilingötter, R.*: Die theoretischen Grundlagen der Dauerwellverfahren. Parfümerie und Kosmetik 30, 141, 1950.
 - Constitution, Coloring Power and Toxicity of Hair Dyes, Amer. Perfumer, 345, 1954.
- Hellerström, S.*: Allergische Hautkrankheiten. Dtsch. med. Journ. 6, 380, 1955.
- Hill, R. M. & Lewis, H. B.*: The Metabolism of sulfur. Journ. of Biolog. Chem. 557, 1925.
- Hoegger, D.*: Ondulations permanentes a froid. Arch. malad. prof. 9, 278, 1948.
 - Kalte Dauerwellen. Aus Bulletin des Eidgenössischen Gesundheitsamtes, Wissenschaftliche Beiträge und Berichte aus dem Gebiet der Gesundheitspflege. Bern 1, 1, 1949.
- Höfs, W.*: Zum klinischen Bild von Kaltwell-Hautreizungen an den Händen, Dermat. Wschr. 129, 603, 1954.
 - Zum klinischen Bild von Kaltwell-Hautreizungen an den Händen. J. Medizin. Kosmetik 119, 1954.
- Holtzmann, F.*: Schädigungen der Haut durch Beruf und gewerbliche Arbeit, herausgeg. v. M. Oppenheim, J. H. Rille & K. Ullmann, Leipzig 1926.
- Howell, J. B.*: Contact Dermatitis from cold Permanent Waving. Arch. of Dermat. Syph. 49, 432, 1944.
- Jadassohn, J.*: Dermatologica (Basel) 96, 386, 1948.
- Kaden*: Arch. of Dermat. 63, 561, 1951.
- Klauder, J. V. & Gross, B. A.*: Actual causes of certain occupational dermatoses. Arch. of Dermat. 63, 1, 1951.
- Kloos, W.*: Spiegel der Schönheit; kleine Kulturgeschichte der Haar- und Schönheitspflege. Hamburg 1952.
- Koelsch, F.*: Handbuch der Berufskrankheiten, Jena 1935.
- Labignette, P.*: L'anemie des permenentes à froid. Concours Médical 25, 1771, 1947.

- Lehman, A. J.*: Health aspects of common Chemicals used in Hair-Waving Preparations. Journ. amer. med. ass. 842, 1949.
- Luger, A.*: Schädigungen durch Dauerwellverfahren unter Hitzeanwendung. Wien. Medizin. Wschr. 102, 419, 1952.
- Schädigungen durch kalte Dauerwellverfahren. Wiener Medizin. Wschr. 103, 279, 1953.
- Marchionini, A.* (s. *Schade, H. & Marchionini, A.*): Über Wesen und Behandlung des seborrhoischen Ekzems, Ärztl. Rundschau 241, 1934.
- Neuere Gesichtspunkte in der Pathogenese und Therapie des seborrhoischen Ekzems. Medizin. Welt 51, 1937.
- Piliemer, L., Ecker, E. E. & Martienses, E. W.*: The Specificity of Keratins derived from human hair. J. Invest. Dermat. 24, 1954.
- & *Aretz, H.*: Studien über die Reißfestigkeit der menschlichen Haare. Dermat. Wschr. 99, 1284, 1934.
 - & *Draeseke, L.*: Physikalisch-chemisch nachweisbare Veränderungen der Haare bei Haarkrankheiten und inneren Leiden. Dermat. Wschr. 917, 1938.
 - - Physikalisch-chemisch nachweisbare Veränderungen der Kopfhare unter therapeutischer und kosmetischer Beeinflussung.
 - & *Ottenstein, B.*: Zschr. physik. Ther. 40, 100, 1931, u. 100.
 - - Zur Fermentbiologie. Arch. f. Dermat. 167, 257, 1939.
- Mayer, R. L.*: Das Gewerbeekzem, Berlin 1930.
- Gruppensensibilisierung bei Verbindungen von Chinonstruktur und ihre biochemische Basis. Progr. Allergy 4, 79 ff., Basel-New York 1954.
- Mayr, J.*: Alopecia maligna und Kaltwelle. Münch. med. Wschr. 1510, 1950.
- Merck, E.*: Thioglykolsäure Merck zur Herstellung von Präparaten für die kalte Dauerwelle, E. Merck, Darmstadt, Nr. 3236/1/155 (Ausgabe 1955).
- Michon, P. & Cordebar*: Ödematöse Erscheinungen bei einer Friseure, veranlasst durch kalte Dauerwellen. Bull. Soc. franc. Dermat. 56, 418, 1949.
- Miescher, M. G.*: Beiträge zur Ekzemfrage. Arch. f. Dermat. 173, 117, 1936.
- Arch. f. Dermat. 177, 8, 1938.
- Mithke, K.*: Untersuchungen über die Reißfestigkeit und Bruchdehnung am menschlichen Haar nach kalter Dauerwelle. Hautarzt 2, 18, 1951.
- Mülhens, K.*: Schädigungen der Haut und ihrer Anhangsgebilde im Friseurberuf. Ztschr. Haut- und Geschl. Kh. XI, 1, 1951.
- Zur Frage der Verträglichkeit der kalten Dauerwelle bei gesunden und hautkranken Menschen. Ztschr. f. Haut- u. Geschlkh. XIII, 79, 1952.
 - Monoäthanolamin-Thioglykolat-Lsg. pH 5,5. Pers. Mitt.
- McNally, W. D.*: Thioglycolate cold wave Process. Arch. of Dermat. 275, 1949.
- Neugebauer, O.*: Schädigungen der Haut durch Beruf und gewerbliche Arbeit, herausgegeb. v. M. Oppenheim, J. H. Rille & K. Ullmann, Leipzig 1926.
- Neuhaus, H.*: Lipidregenerationsvermögen der menschlichen Haut nach Seifenwirkung. Ztschr. Haut- u. Geschlkh. XII, 12, 1952.
- Nexmond, P. H.*: Dermatologica (Basel) 100, 73, 1950.
- Niebauer, G.*: Über die perkutane Penetration fluoreszierender Stoffe, Ztschr. Hautkrh. XVIII, 349, 1955.

- Ormsby, O. S. & Montgomery, H.:* Diseases of the skin, 8. Aufl., (Lea & Fibiger) Philadelphia 1955.
- Meyer-Overtton:* zitiert nach *Spier:* Habilitationsschrift, München 1951.
- Peck, S. M. & Schwarz, L.:* Cosmetics and Dermatitis, (P. Hoeber) New York 1946.
- Philipps:* zitiert nach *Borelli:* Der Hautarzt 9, 1.
- Pillemer, L., Ecker, E. E. et al.:* The Specificity of Keratene derivatives. J. Exper. Med. 70, 387, 1939.
- Polemann, G.:* Zur Frage der Toxizität der Thioglykolsäure bei der Anwendung von (Heim-)Kaltdauerwellenlösungen. Med. Klin. 266, 1950.
- Rabeau & Ukrainczyk:* zitiert nach *Borelli:* Der Hautarzt 9, 1.
- Rattner:* J.A.M.A. 137, 354, 1948.
- Richter, R. & Fuhrmann, W.:* Theoretische und praktische Folgerungen aus Studien über die Einwirkung von Thioglykolsäure und Alpha-monothioglycerin auf menschliche Haare. Arch. f. Dermat. 255, 1, 1954.
- Belastungsdehnungsmessungen am menschlichen Haar. Hautarzt 6, 122, 1955.
- Rogers:* zitiert nach *Borelli:* Der Hautarzt 9, 1.
- Saphir, J.:* Wichtige Mitteilungen zum Thema Hautreizungen. Echo der IGDC H. 1, 1951.
- Persönliche Mitteilung.
- Schade, H. & Marchionini, A.:* Zur physikalischen Chemie der Hautoberfläche. Arch. f. Dermat. 154, 690, 1928.
- Schmidt, H. W.:* Erstellung von Schutzsalben im Friseurhandwerk. Eine Betrachtung über die Finanzierung prophylaktischer Mittel im Betrieb. Der Rhein-Mainische Friseur, 16, 4, 1954.
- Die Kaltwelle. Ihre Wirkung auf die Kopfhaut der Behandelten und auf die Haut der Hände des Friseurs.
- Schneider, W.:* Hautschädigungen durch Seifen und Waschmittel. Fette und Seifen. 55, 309, 1953.
- Schnitzler, A.:* Aufbau und Struktur der Wolle und Haare und ihre Formveränderungen. Kosmetik 21, 1 ff., 1948.
- Schulz, K. H.:* Gruppenallergie gegenüber Thioglykolsäure. Vortrag 9.10.58 XXII. Tagung der Deutschen Dermatologen-Gesellschaft, Düsseldorf.
- Schulte, K. E. & Weisskopf, W.:* Zur Beurteilung der Kaltdauerwellenpräparate auf Thioglykolsäure-Basis. Fette und Seifen, 52, 230, 1950.
- Schwartz, L.:* Allergic occupational dermatitis. I. Congr. Internat. d'Allergie 1003-1008, 1952.
- *Tulipan, L. & Peck, S. M.:* Occupational diseases of the skin, (Lea & Febiger), S. 330, Philadelphia 1947.
- Sidi, E.:* Les accidents provoques par le nouveau procédé dit „permanente à froid“. ref. Münchn. Med. Wschr. 287, 1951.
- & *Dobkevitch, S.:* Les Sensibilisations Croisées au groupe para. Sem. Hôp., Paris, 26, 1818, 1950.

- Sidi, E. & Dobkewitch, S.*: Gazette méd. France 53, 499, 1946.
- & *Hincky, M.*: Intolerance aux Vernis à Ongles. Sem. Hôp., Paris, 27, 599, 1951.
 - & *Leven, R.*: Dermite des paupières et prurit généralisé par intolerance au vernis à ongles. Soc. Thérapie, Paris, 4, 145, 1948.
 - *Mangematin, Ch. & Longueville, R.*: Rôle du savon dans les dermatoses professionnelles allergiques. Arch. Malad. prof. 13, 272, 1952.
- Simeone, F. A. & Hardy, H. L.*: Chronic. Progressive infectious Gangrene of Skin: Patient with Exposure to Cold Wave Solution. Ann. Surg. 128, 1112, 1949.
- Smith, W. J.*: Über das Verhalten einiger schwefelhaltiger Verbindungen im Stoffwechsel. Ztschr. Physiolog. Chemie. 17, 459, 1892.
- Speakman, J. B.*: The Micelle Structure of the Wool Fibre. Proc. Roy. Soc. 132, 167, 1931.
- Spier, H. W.*: Die epicutane Läppchenprobe als Hilfsmittel der experimentellen und klinischen Ekzempforschung. Habil. Schr. München 1951.
- Fortschritte in der Klinik und Therapie des Ekzems, in „Fortschritte d. prakt. Dermatologie“, herausgegeben v. A. Marchionini, 1, Heidelberg 1952.
 - Über das Ekzem. Zur Pathogenese und Differentialdiagnose. Medizin. Klin. 48, 1609, 1953.
 - & *Natzel, R.*: Chromatallergie und Zementekzem. Hautarzt 4, 63, 1953.
 - & *Sixt, I.*: Untersuchungen über die Abhängigkeit des Ausfalles der Ekzem-Läppchen-Proben von der Hornschichtdicke (Quantitativer Abriss-Epicutantest). Hautarzt 6, 152, 1955.
- Sadikow, W. S. & Zellinsky, N. D.*: u. ao. *Flaschenträger, B. & Lehnartz, E.*: Physiologische Chemie, Bd. I, Die Stoffe, 612, Heidelberg 1951.
- Sulzberger, M. B. & Baer*: Yearbook of Dermat. and Syph. New York 1948, 1949.
- Sulzberger*: zitiert nach *Borelli*: Der Hautarzt 9, 1.
- Szakall, A.*: Über den Stand der hautphysiolog. Forschung als Beitrag zu einem zielbewussten Arbeitsschutz. Arch. f. Dermat. 104, 376, 1952.
- Tzanck & Sidi*: zitiert nach *Borelli*: Der Hautarzt 9, 1.
- Voneennel, J.*: Die Dauerwellen-Dermatitis. Neue Medizinische Welt. 317, 1950.
- Whitesell, M. F., Alvarez, E. & Draize, J. H.*: The percutaneous toxicity of thio-glycolates. Therapeutics Federation Proceedings 6, 383, 1947.
- Wiele, H.*: Die organischen Thioverbindungen und ihre Verwendung in der Kosmetik. Kosmet. Mschr. 2, H. 5, 10; H. 6, 11; H. 7, 10, 1953.

Verfasseranschrift:

Doz. Dr. Dr. S. Borelli und
Dr. med. F. Haberstroh,
München 15,
Thalkirchnerstrasse 48,
Dermatologische Klinik und
Poliklinik der Universität
München, Deutschland.

This document is a scanned copy of a printed document. No warranty is given about the accuracy of the copy. Users should refer to the original published version of the material.