

Unterscheidung von Thioglycolsäure und Thioglyzerin in Präparaten zur Herstellung sog. "Kaltdauerwellen"

Autor(en): **Högl, O. / Hellhammer, D.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **47 (1956)**

Heft 1

PDF erstellt am: **10.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983952>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Unterscheidung von Thioglycolsäure und Thioglyzerin in Präparaten zur Herstellung sog. „Kaltdauerwellen“

Von *O. Högl* und *D. Hellhammer*

(Mitteilungen aus dem Labor des Eidg. Gesundheitsamtes, Bern)

1.

Toxikologisch-physiologische Eigenschaften von Thioglycolsäure und Thioglyzerin

Von *O. Högl*

1. Thioglycolsäure-Präparate

Seit dem Aufkommen der Präparate zur Erzeugung von Haar-Dauerwellen auf «kaltem», d.h. vorwiegend chemischem Wege hat sich die Frage einer allfälligen Schädlichkeit dieses Verfahrens immer wieder gestellt. Effektiv sind die zu diesem Zwecke heute meist verwendeten Thioverbindungen keine harmlosen Substanzen: durch die Lösung von -S -S- -Brückenbindungen und deren Überführung in -SH HS- Gruppen in den Makromolekülen der Proteine können sie die Eigenschaften der letzteren stark verändern. Auf das schwefelhaltige Keratin des Haares wirken sie bei alkalischer Reaktion zunächst plastifizierend ein, was die Verformbarkeit des Haares zur Folge hat. Durch Aufhebung der reduzierenden Wirkung unter Verwendung von Oxydationsmitteln und Säure tritt wieder Stabilisierung und Fixierung des Haares in der gewünschten Form ein.

Dauert die Einwirkung der Thioverbindungen länger an oder ist deren Konzentration oder die Alkalität der Lösung zu hoch, so treten schwere Schädigungen der Haarsubstanz ein: das Präparat wird zum Depilatorium. Daneben ist aber auch bekannt, dass sowohl Thioglycolsäure als auch Thioglyzerin oder Thiomilchsäure und wahrscheinlich alle ähnlich aufgebauten Thioverbindungen begierig durch die Haut aufgenommen werden und damit ins Körperinnere gelangen. Über die dabei unter Umständen auftretenden Erscheinungen wird weiter unten berichtet. Bei der Verwendung solcher Stoffe ist also stets darauf zu achten, dass keine allzu intensive Benetzung der Haut eintritt: der Kopfhaut bei der Klientin, der Hände bei den berufsausübenden Personen (Coiffeuren und Coiffeusen).

Bei Einführung dieser Produkte in Europa (um 1946) hatten die Hersteller zunächst noch wenig Erfahrung in bezug auf Konzentration, pH und Reinheit der Lösung. Die katalytischen Wirkungen von Metallspuren in den Präparaten (ungenügende Reinheit) oder den gefärbten Haaren, ebenso wie die Empfindlichkeit gebleichter Haare und die grossen Unterschiede von Person zu Person in bezug auf Haarqualität waren noch wenig bekannt. Es ereigneten sich dem-

entsprechend relativ häufig Schädigungen der Haare oder des Haarbodens. Eine Reihe von Fällen wurde auch uns, insbesondere in den Jahren 1946 bis 1950, bekannt.

Von den uns etwas eingehender bekannten Schadenmeldungen aus jener Zeit (etwa 15) betreffen 8 das behandelnde Personal (Coiffeure und Coiffeusen), die restlichen 7 die Klientinnen.

Bei den Coiffeuren handelte es sich bei den Gesundheitsstörungen mehrfach um Übelkeit, Kopfweh, Müdigkeit und Schwindelanfälle, also ganz allgemeine Erscheinungen, die wohl auf Einatmen der Dämpfe, den bei nicht sehr reinen Präparaten deutlichen Geruch nach Schwefelwasserstoff usw. zurückzuführen waren. Die häufige Berührung mit den Lösungen konnte auch zur Aufnahme gewisser Mengen der Thioglycolsäure durch die Haut der Hände führen, wenn keine Gummihandschuhe Anwendung fanden. Dass eine Aufnahme von Thioglycolsäure, wie schon oben erwähnt, durch die Haut erfolgen kann, dürfte wohl als sichergestellt gelten (*Cotter* 1946, *Draize* u.a. 1947, *Lehmann* 1949). In Tierversuchen, bei Applikation grösserer Mengen direkt auf die Haut, konnten schwere Vergiftungen, die sich in Leber-, Nieren- und Gehirnschäden manifestierten, festgestellt werden.

Viel häufiger, und bei den Klientinnen fast ausschliesslich, traten Hautaffektionen auf: Dermatitis, Erytheme und Ekzeme, seltener Oedeme der Kopfhaut und des Gesichts. Der oben genannte Bericht der American Med. Association vom Jahre 1949 kommt immerhin zum Schluss, dass in Anbetracht der millionenfachen Anwendung die Klagen und Schäden relativ selten sind. Bei vernünftigen Gebrauche handle es sich um ein relativ unschädliches Verfahren («in judicious use a relatively innocuous procedure»).

Nachdem bis 1952 in der Schweiz sehr vorsichtig vorgegangen worden war und jedes Produkt auf Basis der genannten Thioverbindungen vor einer Freigabe zum Verbrauch einer chemischen und dermatologischen Prüfung unterworfen werden musste, erfolgte im genannten Jahre Aufnahme in die eidg. Lebensmittelverordnung (Art. 467, Abs. 2^{bis}, kosmetische Mittel).

Auf Grund der gesammelten Erfahrungen konnten folgende Grenzzahlen fixiert werden:

höchstens 7,5 % Thioglycolsäure
höchstens pH 9,5.

Die bei der Verwendung zu beachtenden Vorsichtsmassregeln (Schutz der Klientin und des Personals) mussten in auffälliger Schrift in der Gebrauchsanweisung aufgeführt sein. Neu auf dem Markt erscheinende Mittel sind auch heute noch dem zuständigen Amtschemiker zu melden, welcher seinen Entscheid auf Grund einer chemischen Untersuchung und allenfalls nach Begutachtung durch einen Spezialarzt der Dermatologie trifft. Diese Regelung scheint sich bewährt zu haben, indem uns in den letzten Jahren kaum mehr Schäden durch Thioglycolsäure gemeldet wurden. Insbesondere wurden Sensibilisierungen selbst bei den damit beschäftigten Coiffeuren sehr selten beobachtet.

2. Thioglyzerin-Präparate

Im Jahre 1952 trat schlagartig eine veränderte Situation ein, als auch auf dem Schweizermarkte Produkte auftauchten, die anstelle der Thioglycolsäure Thioglyzerin enthielten. Diese Substanz schien zunächst gegenüber der Thioglycolsäure technisch, aber auch vom physiologisch-toxikologischen Standpunkt aus, gewisse Vorteile zu bieten. Etwa 6 Monate nach Erscheinen der ersten Präparate wurden dann aber, insbesondere in Zürich, recht unvermittelt, zahlreiche Gewerbedermatosen bei Coiffeuren beobachtet (*Gasser 1952*). Dieser Autor äussert sich in den «Schlussbetrachtungen» zu diesem Problem wie folgt:

«Anhand der angeführten klinischen Beispiele und unserer Versuchsergebnisse mittels Ekzemplen lässt sich deutlich zeigen, dass es sich beim Thioglyzerin um einen keineswegs harmlosen Stoff handelt. Im Gegensatz zur Thioglycolsäure, die nach längerem und intensivem Gebrauch zu toxischen Hauterscheinungen führen kann, besitzt das Thioglyzerin ausgesprochene Eigenschaften zur Sensibilisierung, deren Ausprägungsgrad je nach individueller Bereitschaft, Häufigkeit und Intensität der Kontaktnahme mit der betreffenden Noxe stark variabel ist. Ebenso verhält es sich mit der Sensibilisierungszeit (Dauer des Kontaktes bis zum Ausbruch der klinischen Manifestation), welche bei unseren Fällen zwischen 1 und 10 Wochen schwankte (was — anders ausgedrückt — etwa der Anfertigung von einigen bis über hundert Dauerwellen entspricht). Die Ergebnisse unserer Arbeit decken sich also mit denjenigen von *Downing*, welcher mit Thioglyzerin bereits schon nach der zweiten Applikation mittels Lappchenproben eine um 30 % gesteigerte Sensibilisierungsquote erzielte.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass auf der Kopfhaut von Frauen, die sich kalte Dauerwellen mit diesen Produkten machen liessen, bis jetzt (wohl wegen des zu seltenen Kontaktes) noch keine Thioglyzerinekzeme beobachtet werden konnten.

Es ist klar, dass diese Dermatose nicht nur medizinische, sondern auch soziale Folgen nach sich zieht. So musste eine Reihe unserer Patienten ihre Arbeit für Wochen unterbrechen, und ein kleiner Teil sah sich angesichts der denkbar ungünstigen Heilungsaussichten für ein Ekzem, die die Ausübung des Coiffeurgewerbes in sich schliesst, gezwungen, ihren Beruf zu wechseln»;

und in der Zusammenfassung:

«In den letzten Monaten gelang es uns, bei 27 neu aufgetretenen Coiffeurekzemen Thioglyzerin als Ursache nachzuweisen. Es sind deshalb innert weniger Monate eine grosse Zahl von Coiffeuren durch Thioglyzerin sensibilisiert worden, während früher Berufsekzeme durch Dauerwellenwasser kaum gesehen wurden. Auch nach den Literaturangaben handelt es sich beim Thioglyzerin um einen Stoff mit grosser sensibilisierender Kraft. Es wäre wünschenswert, dass dieses gefährliche Produkt in der Schweiz nicht weiter verwendet würde.»

Dass bei dieser Lage der Dinge Thioglyzerin als Bestandteil von Dauerwellen-Präparaten ausgeschaltet werden musste, lag auf der Hand. Eine Warnung wurde sofort durch Kreisschreiben an die amtlichen Lebensmitteluntersuchungsanstalten und die Berufsverbände ausgegeben und das Thioglyzerin in Art. 467 der Lebens-

mittelverordnung gestrichen. Heute ist es als «gesundheitsschädliche organische Verbindung» in Art. 467, Abs. 2 der eidg. Lebensmittelverordnung ausdrücklich genannt und bei Haut- und Haarpflegemitteln verboten.

Damit stellt sich dem Lebensmittelchemiker aber auch die Aufgabe, Thioglyzerin in kosmetischen Produkten neben Thioglycolsäure zu erkennen und Produkte mit Thioglyzerin aus dem Verkehr zu eliminieren.

Literatur

- Cotter, L. H. M D., Thioglycolic acid poisoning in connection with the «cold wave» process. J. Am. Med. Ass. **131**, 592 (1946).
Draize, Alvarez and Whitesell, The Percutaneous Toxicity of Thioglycolates. Proc. Sc. Sect. of Toilet Good Ass. 16. Mai 1947.
Gasser, E., Coiffeurekzem, verursacht durch Thioglyzerin enthaltende Kaltdauerwellenwasser. Diss. Zürich 1953, städt. dermat. Klinik, Prof. W. Burckhardt.
Lebensmittelverordnung, eidg. (vom 26. Mai 1936):
Rev. des BRB vom 4. November 1952, Art. 467, Abs. 2^{bis}.
Rev. des BRB vom 12. Mai 1953, Art. 467, Abs. 2^{bis}.
Rve. des BRB vom 27. Januar 1956, Art. 467, Abs. 2 und 2^{bis}.
Lehmann, Health Aspects of common chemicals used in hair-waving preparations, Report of the Committee of the AMA. J. Am. Med. Ass. **141**, 842 (1949).

2.

Die Unterscheidung von Thioglycolsäure und Thioglyzerin in sog. „Kaltwellenpräparaten“ mit Hilfe der Papierelektrophorese

Von D. Hellhammer

1. Allgemeine Gesichtspunkte

Thioglycolsäure und Thioglyzerin sind die Mercapto-Homologen der Glycolsäure und des Glycerins und besitzen folgende Formeln:

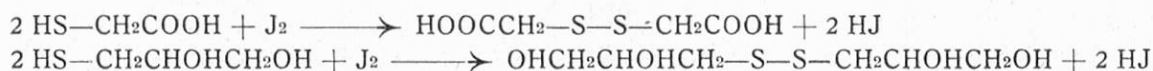


Es handelt sich um Flüssigkeiten von deutlichem Mercaptangeruch; während die Thioglycolsäure bei 11 mm Hg einen Siedepunkt von 104 bis 106° C besitzt, tritt beim Thioglyzerin bereits unterhalb des Kochpunktes Zersetzung ein (Handbook of Chemistry and Physics, 1947).

Für den qualitativen Nachweis der Thioglycolsäure gibt es eine Reihe charakteristischer Farb- und Fällungsreaktionen, über die Forster (1954) berichtet hat, wie die Färbungen mit Nitroprussidnatrium, mit FeCl₃-Lösung, sowie die Fällung der Säure als Cadmiumsalz.

Auch das Thioglyzerin gibt charakteristische Reaktionen, so z.B. die Bildung eines gelben Niederschlages von $\text{Pb}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{S})_2$ beim Versetzen mit Bleisalz (*Beilstein*, Handbuch der Organischen Chemie).

Beiden Substanzen gemeinsam ist die Mercaptogruppe, weshalb sie durch Jodlösung zu den entsprechenden Dithioverbindungen oxydiert werden, auf welcher Eigenschaft die quantitative Bestimmung der Thioglycolsäure beruht (Eidg. Gesundheitsamt 1946, *Forster* 1954). Liegen jedoch beide Substanzen gemeinsam vor, so ist ihre exakte Bestimmung eben wegen der gemeinsamen Thio-gruppierung eischwert.



Da in der Schweiz, wie im ersten Teil ausgeführt, Kaltwellenpräparate mit Thioglyzerinzusatz untersagt sind, dienten unsere Untersuchungen dem Zweck, einfache und schnelle Nachweismethoden für nebeneinander vorliegende Thioglycolsäure und Thioglyzerin zu finden.

Obwohl in letzter Zeit in unseren Laboratorien die Papierchromatographie mit gutem Erfolg zur Trennung und Identifizierung verschiedener Körperklassen angewandt wurde, schien uns für den besonderen Fall eines Thioglycolat/Thioglyzerin-Gemisches eine ihr verwandte Methode noch aussichtsreicher, nämlich die Papierelektrophorese (*Wunderly* 1953, 1954, 1956, *Lederer* 1955).

Bei dieser Methode bestimmt die Ladung bzw. die Polarität der Untersuchungssubstanz den Gang der Auftrennung. Form und molekularer Bau, sowie die damit verbundene Löslichkeitsverteilung — Faktoren, die bei der Papierchromatographie sehr wichtig sind — spielen dagegen bei der Papierelektrophorese eine untergeordnete Rolle.

In dem stark geladenen Thioglycolsäure- bzw. Thioglycolat-Ion und dem nur schwach polaren Thioglyzerin lag nun ein Substanzgemisch vor, bei dem eine gute Trennung mittels der Papierelektrophorese zu erhoffen war.

Zur Sichtbarmachung der gewanderten Substanzflecken dachten wir hauptsächlich an Schwermetallionen, welche durch die Thiogruppe von der höherwertigen, ungefärbten Verbindung zu einem farbigen Produkt reduziert werden. Als besonders geeignet erwies sich Ammoniummolybdat, das sowohl durch Thioglycolsäure als Thioglyzerin zu Verbindungen reduziert wird, deren Färbungen sich von Gelb im alkalischen Milieu über Grün und Blau im sauren pH-Gebiet erstrecken, wobei als Endprodukt Molybdänblau entsteht.

2. Trennungen unter Anwendung der Papierelektrophorese

1. Apparatur:

- a) Elphor-H Elektrophoresekammer nach *Grassmann* und *Hannig* (*Grassmann* 1950, 1951, 1952, *Wunderly* 1953, 1954).

Hersteller: Firma Bender & Hobein, München 15, Karlsruhe und Zürich.

- b) Elektronischer Gleichrichter (Eigenkonstruktion):
Maximalspannung = 600 Volt, Maximalstromstärke = 200 Milliampère.
- c) Whatmann Nr. 1-Papierstreifen vom Format 28×4 cm.

2. Lösungen und Reagenzien:

- a) Veronalpuffer nach *Michaelis* (Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 1949) folgender Zusammensetzung:
0,2 n-Veronalnatriumlösung (41,220 g Veronalnatrium Ph.H. V/1000 ml Lösung) unter Zugabe von 0,2 n-HCl mit Hilfe der Glaselektrode (Polymetron) auf pH 8,6 eingestellt.
- b) Reine Thioglycolsäure und reines Thioglyzerin sowie ihre ca. 7 %igen Lösungen in H₂O, die durch tropfenweise Zugabe von 10 % Ammoniaklösung auf pH 9 eingestellt wurden (Glaselektrode). Sie dienten als Test- und Vergleichslösungen für die unter b) angeführten Kaltwellenpräparate.
- c) Kaltwellenpräparate «A», «B», «C» verschiedener Herkunft vom pH 7,5 bis 9,0 und einer Konzentration von 5 bis 7 % Thioglycolsäure.
- d) 10 %ige Ammoniummolybdatlösung in H₂O.

3. Arbeitstechnik:

Damit der Papierstreifen an beiden Enden gleich tief in die Pufferlösung tauchte, wurden 5,5 und 7,5 cm vom Streifenende entfernt mit dem Bleistift zwei Querlinien gezogen. Der erste Strich diente als Markierung für das Auflegen des Streifens auf den Tragrahmen der Kammer, die zweite Linie in 7,5 cm Entfernung war als Startlinie für die Substanzproben gedacht.

Je 0,001, 0,002 bzw. 0,005 ml der zu untersuchenden Lösungen wurden mit einer 0,005 ml-Mikropipette auf der Startlinie aufgetragen und mit dem Föhnapparat getrocknet.

Der Streifen wurde nun mit Pufferlösung getränkt und die überschüssige Flüssigkeit durch leichtes Abpressen mit Fliesspapier entfernt. Je 2 Streifen wurden in einer Kammer so aufgespannt, dass die Streifenenden gleich tief in die Pufferlösung tauchten.

Danach wurde der Gleichrichter eingeschaltet und die Substanzen für 60, 30 bzw. 15 Minuten einer Spannung von 140 bzw. 360 Volt ausgesetzt, und zwar so, dass die Wanderung gegen die Anode hin verlief.

Anschliessend wurde der Strom unterbrochen, die Streifen vorsichtig aus der Kammer genommen und in waagrechter Lage an einem Glasgestell im Trockenschrank bei 80° C getrocknet.

Die trockenen Streifen wurden durch 10 %ige Ammoniummolybdatlösung gezogen bzw. damit besprüht und erneut getrocknet.

Schliesslich wurden sie durch Aufhängen in einem geschlossenen Glaszylinder einer HCl-Atmosphäre ausgesetzt, wobei schon nach wenigen Minuten die fast unsichtbaren oder gelben Flecken dunkelgrüne oder blaue Farbe annahmen.

3. Ergebnisse der papierelektrophoretischen Versuche

Zu Beginn wurde reines Thioglyzerin (a) und reine Thioglycolsäure (b) für je 60 (1), 120 (2) und 180 (3) Minuten einer Spannung von 140 Volt und einem Stromfluss von 4 Milliampère ausgesetzt (Abb. 1).

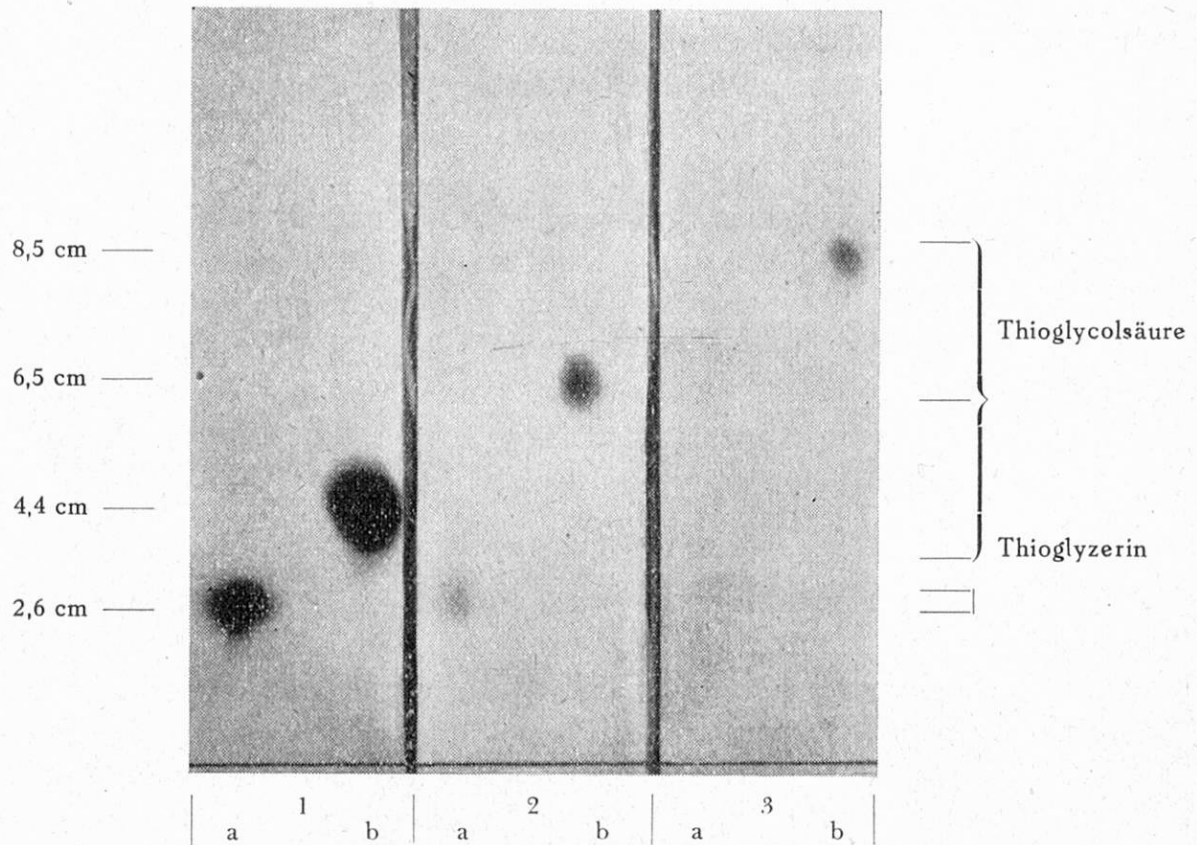


Abb. 1

Die Abbildung zeigt eindeutig, dass der *Thioglyzerinfleck* nach einer relativ kurzen Laufstrecke zum Stillstand kommt und eigentümlicherweise schon nach 2 Stunden nahezu verschwunden ist.

Die *Thioglycolsäure* wandert von Anfang an schneller, so dass schon nach 60 Minuten deutliche Trennung der beiden Komponenten eingetreten ist. Die Wanderung geht nach der ersten und zweiten Stunde weiter, doch ist auch hier die Verkleinerung des Fleckens unverkennbar.

Da bei 60 Minuten Versuchsdauer schon gute und scharfe Trennung der Komponenten erreicht war, wurden Testlösungen hergestellt durch Vermischen gleicher Volumina der Kaltwellenpräparate mit 7 %igem Thioglyzerin.

Sowohl die reinen Präparate als die thioglyzerinhaltigen Testlösungen wanderten bei 140 Volt im Lauf von 60 Minuten gleichweit wie die Thioglycolsäure und das Thioglyzerin des ersten Versuches, wobei in den unveränderten Lösungen nur der Thioglycolsäurefleck auftrat (4, 5, 6), nach Zusatz von Thioglyzerin dagegen saubere Auftrennung in Thioglycolat- und Thioglyzerinanteil erfolgte (7, 8, 9) (Abb. 2).

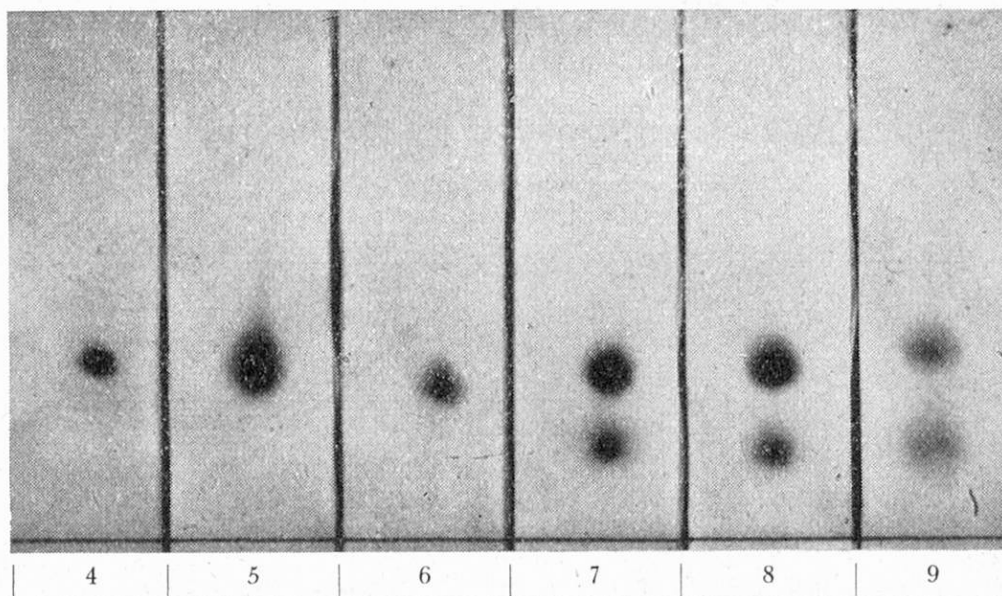


Abb. 2

Die in Abbildung 1 dargestellten Versuche hatten gezeigt, dass eine längere zeitliche Ausdehnung des Laufes offensichtlich eine Abschwächung der Flecken bedingt. Es lag daher nahe, durch Erhöhung der Spannung eine noch schnellere Trennung der Komponenten zu erreichen, womit die Zeitdauer, und vielleicht im Gefolge damit die Nachweisbarkeitsgrenze, herabgedrückt werden konnten.

Bei 360 Volt Spannung ergab sich nach 15 Minuten noch ungenügende Trennung, während sie nach 30 und 60 Minuten befriedigte.

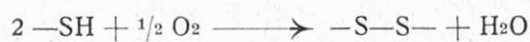
Was nun die Intensität der Flecken anbetraf, so nahm diese viel schneller ab als bei 140 Volt, was wohl auf die stärkere Erwärmung und eine Beschleunigung der Reaktionen der Thioverbindungen mit dem umgebendem Medium zurückzuführen sein wird.

Ein wesentlicher Vorteil durch die Erhöhung der Spannung ergab sich demnach nicht.

In Tabelle 1 sind die Versuchsbedingungen sowie die Ergebnisse zusammengestellt.

Auffällig ist, wie schon oben erwähnt, die Abnahme der Farbintensität mit der Zeit, die sich besonders stark beim Thioglyzerin auswirkte (Abb. 1).

Wir deuten diese Erscheinung als möglichen Oxydationsprozess, etwa der Form:



Die freie, reaktionsfähige Mercaptogruppe wäre dadurch blockiert und somit ihre reduzierende Wirkung aufgehoben. Es erscheint dies besonders deshalb möglich, da alle Versuche im alkalischen Gebiet durchgeführt wurden, wo die Oxydation viel schneller verläuft.

In den Kaltwellenlösungen, welche neben der wirksamen Verbindung noch andere, vor allem reduzierende Substanzen enthalten, sind die Verhältnisse naturgemäss unübersichtlicher, jedoch scheinen die Zusatzmittel keinen Einfluss

Tabelle 1

Übersicht der Versuchsbedingungen und Resultate

Alle Lösungen waren auf pH 9,0 eingestellt.

Es werden folgende Abkürzungen benutzt:

Thioglycolsäure = TGS Thioglyzerin = TGI Kaltwellenpräparate = „A“ „B“ „C“

Phero- gramm Nr.	Sustanzmenge	Volt/ M'amp.	Versuchs- dauer (Min.)	Elektrophoretische Wanderung		
				TGI	TGS	TGI/TGS
				cm	cm	
1 (Abb. 1)	0,001 ml TGI 0,001 ml TGS	140/4	60	2,6	4,4	0,59
2 (Abb. 1)	0,001 ml TGI 0,001 ml TGS	140/4	120	3,0	6,5	0,46
3 (Abb. 1)	0,001 ml TGI 0,001 ml TGS	140/4	180	3,0	8,5	0,35
4 (Abb. 2)	0,005 ml «A»	140/4	60		4,3	
5 (Abb. 2)	0,005 ml «B»	140/4	60		4,2	
6 (Abb. 2)	0,005 ml «C»	140/4	60		3,8	
7 (Abb. 2)	0,005 ml (A+TGI)	140/4	60	2,3	4,0	0,58
8 (Abb. 2)	0,005 ml (B+TGI)	140/4	60	2,2	4,0	0,55
9 (Abb. 2)	0,005 ml (C+TGI)	140/4	60	2,4	4,4	0,55
10	0,001 ml TGI 0,001 ml TGS	360/9	15	3,3	6,7	0,58
11	0,002 ml (A+TGI)	360/9	15	4,4	6,4	0,69
12	0,002 ml (B+TGI)	360/9	15	4,0	6,0	0,67
13	0,002 ml (C+TGI)	360/9	15	3,7	6,0	0,62
14	0,001 ml TGI 0,001 ml TGS	360/9	30	4,0	7,4	0,54
15	0,002 ml (A+TGI)	360/9	30	3,5	6,3	0,56
16	0,002 ml (B+TGI)	360/9	30	3,4	6,5	0,52
17	0,002 ml (C+TGI)	360/9	30	4,0	7,1	0,56
18	0,005 ml (A+TGI)	360/9	30	3,1	6,0	0,52
19	0,005 ml (B+TGI)	360/9	30	3,7	6,5	0,57
20	0,005 ml (C+TGI)	360/9	30	3,8	6,8	0,56
21	0,001 ml TGI 0,001 ml TGS	360/9	60	5,5	11,5	0,48
22	0,005 ml (A+TGI)	360/9	60	5,5	10,0	0,55
23	0,005 ml (B+TGI)	360/9	60	5,5	9,6	0,57

auf die elektrophoretische Trennung zu haben, da unter gleichen Versuchsbedingungen Präparate verschiedener Herkunft und Zusammensetzung im Rahmen der Versuchsfehler dieselben Thioglycolsäure-Lauflängen aufwiesen wie die Reinsubstanz.

Als günstigste Bedingungen erwiesen sich bei diesen kurzen Untersuchungen demnach:

140 Volt — 4 Milliampère
60 Minuten Laufzeit.

Nachweisbar war Thioglyzerin noch in einer Konzentration von ca. 1 % neben beträchtlich grösseren Mengen Thioglycolsäure. Durch Konzentration im Vakuum könnte die Nachweisbarkeitsgrenze vielleicht noch gesenkt werden.

3.

Versuche zur Auftrennung von Thioglycolsäure/Thioglyzerin-Gemischen mit Hilfe der Papierchromatographie

Von *D. Hellhammer*

Neben der Papierelektrophorese wurde auch versucht, die Papierchromatographie zur Auftrennung von Thioglycolsäure/Thioglyzerin-Gemischen zu verwenden.

1. Technik

Wir wandten die aufsteigende Zylindermethode an (*Williams* 1948, *Cramer* 1953). Als Laufmittel diente folgendes Gemisch:

Butanol : Äthanol : H₂O = 4,1 : 1,1 : 1,9

Es wurde Whatman Nr. 1-Papier benutzt, wobei die Substanzen mit einer Mikropipette im Abstand von 3 zu 3 cm auf der Startlinie aufgetragen wurden, die in 3 cm Blatthöhe gezogen war.

Nach 4 bzw. 2 Stunden Laufzeit wurde der Versuch abgebrochen, das Chromatogramm getrocknet und die Flecke in derselben Weise wie bei der Papierelektrophorese sichtbar gemacht.

2. Ergebnisse der papierchromatographischen Versuche

In Abbildung 3 ist ein Chromatogramm dargestellt, dessen Laufzeit 4 Stunden betrug.

Nr. 1	0,001 ml reine Thioglycolsäure	pH 1,7
Nr. 2	0,001 ml 7 %ige Thioglycolsäure	pH 1,7
Nr. 3	0,001 ml 7 %ige Thioglycolsäure	pH 3,8
Nr. 4	0,001 ml 7 %ige Thioglycolsäure	pH 7,0

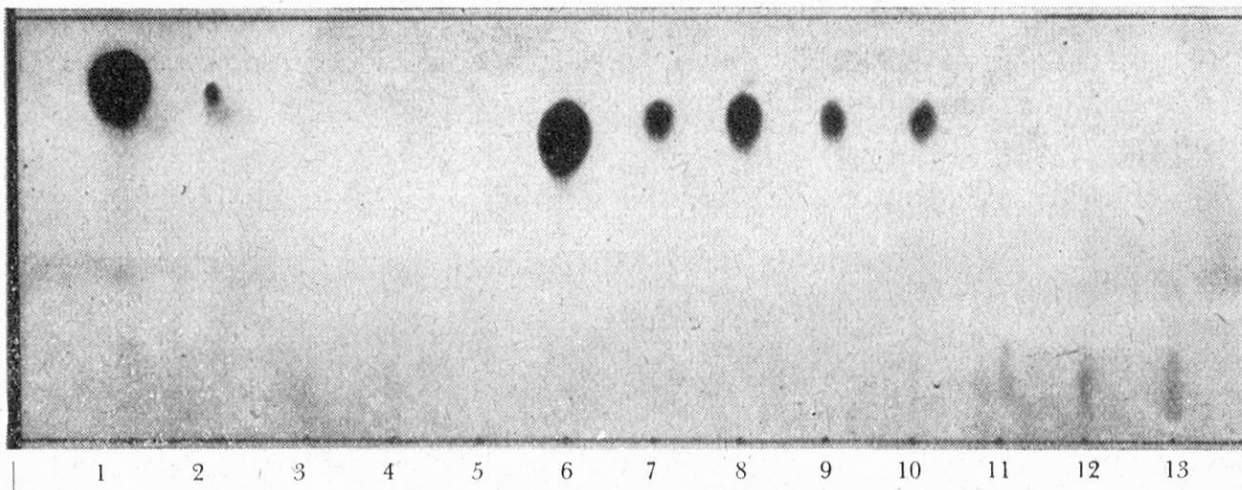


Abb. 3

Nr. 5	0,001 ml 7 %ige Thioglycolsäure	pH 9,0
Nr. 6	0,001 ml reines Thioglyzerin	pH 3,8
Nr. 7	0,001 ml 7 %iges Thioglyzerin	pH 1,7
Nr. 8	0,001 ml 7 %iges Thioglyzerin	pH 3,8
Nr. 9	0,001 ml 7 %iges Thioglyzerin	pH 7,0
Nr. 10	0,001 ml 7 %iges Thioglyzerin	pH 9,0
Nr. 11	0,001 ml 7 %iges Präparat «A»	pH 9,0
Nr. 12	0,001 ml 7 %iges Präparat «B»	pH 9,0
Nr. 13	0,001 ml 7 %iges Präparat «C»	pH 9,0

Bei pH 1,7 wurden folgende Rf-Werte erhalten:

Thioglycolsäure	=	Rf 0,833
Thioglyzerin	=	Rf 0,757

Um die Thioglycolatflecken auch im alkalischen Milieu sichtbar zu machen, wurde ein gleiches Chromatogramm angesetzt, jedoch die aufgetragenen Substanzmengen auf 0,003 ml erhöht (Abb. 4).

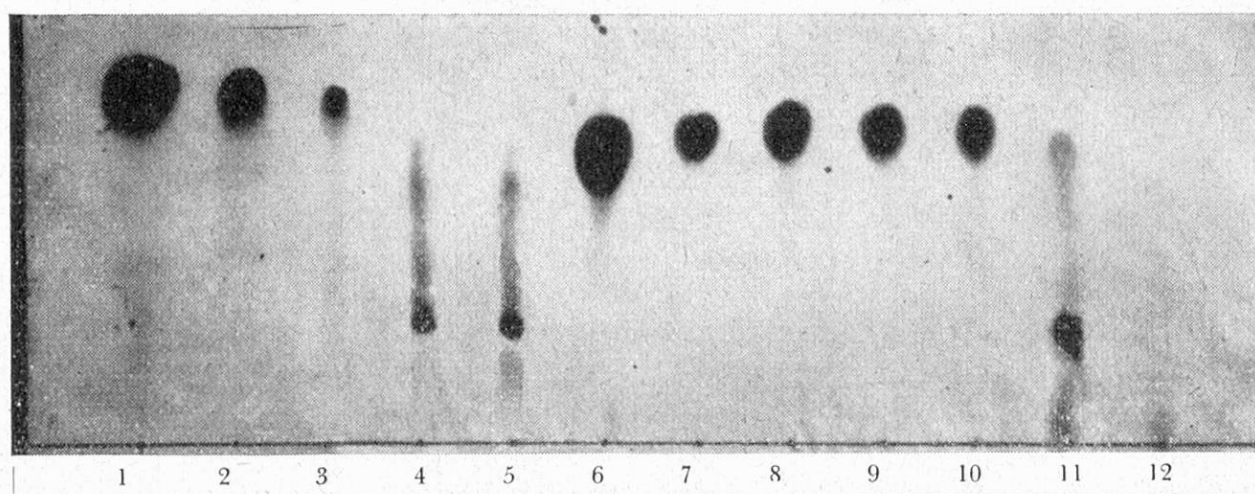


Abb. 4

Nr. 1	0,003 ml reine Thioglycolsäure	pH 1,7
Nr. 2	0,003 ml 7 %ige Thioglycolsäure	pH 1,7
Nr. 3	0,003 ml 7 %ige Thioglycolsäure	pH 3,8
Nr. 4	0,003 ml 7 %ige Thioglycolsäure	pH 7,0
Nr. 5	0,003 ml 7 %ige Thioglycolsäure	pH 9,0
Nr. 6	0,003 ml reines Thioglyzerin	pH 3,8
Nr. 7	0,003 ml 7 %iges Thioglyzerin	pH 1,7
Nr. 8	0,003 ml 7 %iges Thioglyzerin	pH 3,8
Nr. 9	0,003 ml 7 %iges Thioglyzerin	pH 7,0
Nr. 10	0,003 ml 7 %iges Thioglyzerin	pH 9,0
Nr. 11	0,003 ml 7 %iges Präparat «A»	pH 9,0
Nr. 12	0,003 ml 7 %iges Präparat «B»	pH 9,0

Man ersieht daraus, dass das Thioglycolat-Ion bei neutralen und alkalischen pH-Werten nur noch etwas mehr als $\frac{1}{3}$ der Wanderungstrecke zurücklegt, als das im sauren Milieu der Fall war.

Die Rf-Werte betragen:

a) für pH 1,7		b) für pH 9,0	
Thioglycolsäure	= Rf 0,790	Thioglycolat-Ion	= Rf 0,269
Thioglyzerin	= Rf 0,692	Thioglyzerin	= Rf 0,705
		Präparat «A»	= Rf 0,256

Die Werte wurden bei den Versuchen im alkalischen Milieu auf den Hauptfleck bezogen.

Die Schwanzbildung trat bei hohem pH auch in weiteren Versuchen auf. Wie Abbildung 4 weiterhin zeigt, wirkt sich die Gesamtzusammensetzung der Haarpräparate im Papierchromatogramm viel stärker aus als bei der Papierelektrophorese, wo alle 3 Mittel praktisch gleiche Resultate ergaben.

Während der pH-Wert der Lösungen die elektrophoretische Wanderung nicht beeinflusste, wurde er für die papierchromatographische Trennung von entscheidender Bedeutung.

Auch in der Abnahme der Farbintensität lagen die Verhältnisse anders als bei der Elektrophorese. Während dort besonders im Thioglyzerinfleck eine Farbverringering mit steigender Versuchsdauer beobachtet wurde, verschwanden in den Chromatogrammen hauptsächlich die Thioglycolsäureflecken mit steigendem pH, während das Thioglyzerin hiervon praktisch unbeeinflusst blieb.

Diese Verschiedenheit des pH-Einflusses bei der Papierchromatographie ist recht bemerkenswert:

Die Bildung des «Salzes», bzw. die Fixierung des Thioglycolat-Anions durch das Kation ist offenbar massgebend und würde in diesem Falle eine sehr gute Basis für die Trennung der beiden Substanzen geben. Während im Falle der Papierelektrophorese die ionisierte Thioglycolsäure rasch wandert, das Thioglyzerin dagegen kaum, ist bei der Chromatographie im alkalischen Gebiet genau das Gegenteil der Fall.

Im sauren Bereich wanderten dagegen beide Substanzen, die vermutlich wenig dissoziierte Thioglycolsäure und das Thioglyzerin, nahezu gleichschnell und gleichweit.

Leider treten im alkalischen Bereich 2 Faktoren hindernd auf:

- a) die rasche Oxydierbarkeit des Thioglycolates, welche bei der längeren Laufzeit der Papierchromatogramme etwas geringere Mengen der Thioglycolsäure einer Sichtbarmachung bereits entzieht, und
- b) die Schwanzbildung des Thioglycolates, wohl infolge einer nur teilweisen Fixierung der Säure selber, was die Festlegung eines Rf-Wertes erschwert.

3. Schlussfolgerungen

Abschliessend kann gesagt werden, dass in den untersuchten Fällen die Papierelektrophorese der Papierchromatographie überlegen ist.

Während dort nach 1 Stunde saubere und scharfe Trennungen erreicht wurden, ist das in den Chromatogrammen nicht der Fall, was zu Fehldeutungen Anlass geben kann.

Vielleicht könnten durch Auffinden eines besseren Laufmittels die Verhältnisse auch bei der Papierchromatographie günstiger gestaltet werden.

Zusammenfassung

Im 1. Teil wird kurz auf die physiologischen Wirkungen der beiden in Frage stehenden Substanzen, der Thioglycolsäure und des Thioglyzerins, eingegangen.

Während Thioglycolsäure nur bei unsachgemässer Anwendung etwa zu Gesundheitsschäden Anlass gibt, ist die sensibilisierende Wirkung des Thioglyzerins sehr gross, so dass diese Thioverbindung in kosmetischen Mitteln als unbrauchbar zu bezeichnen und zu verbieten ist.

Im 2. Teil wird gezeigt, dass mit Hilfe der Papierelektrophorese recht gut eine Trennung der beiden Substanzen gelingt, so dass Mengen von etwa 1% Thioglyzerin neben 6—7% Thioglycolsäure bei sorgfältiger Arbeit noch nachgewiesen werden können.

Im 3. Teil wird ein Versuch beschrieben, die Substanzen auf papierchromatographischem Wege zu trennen.

Obwohl auch hier eine Trennung grundsätzlich gelingt, treten verschiedene Faktoren einem exakten Nachweis hindernd entgegen.

Résumé

Dans la première partie de ce travail on passe brièvement en revue les propriétés physiologiques de l'acide thioglycolique et de la thioglycérine. Alors que l'acide thioglycolique ne cause de dommages que lorsqu'on l'utilise incorrectement, la thioglycérine possède une très forte action sensibilisante, qui la rend inutilisable pour les produits cosmétiques et oblige de l'interdire.

Dans la deuxième partie on montre qu'on peut séparer ces deux substances l'une de l'autre par électrophorèse sur papier. On a pu mettre ainsi en évidence env. 1 % de thioglycérine en présence de 6 à 7 % d'acide thioglycolique.

Dans la troisième partie on décrit des essais de séparation de ces substances par chromatographie sur papier. Bien qu'une séparation soit ainsi possible, divers facteurs gênent l'identification de ces composés.

Summary

The physiological properties of thioglycolic acid and thioglycerine are briefly reviewed.

A new method for the separation of thioglycerine from thioglycolic acid by paper electrophoresis is described; it is thus possible to detect 1 % of thioglycerine in presence of 6—7 % of thioglycolic acid.

The separation of these two compounds has also been found to be possible by paper chromatography, but the results thus obtained are less favorable than those given by the paper electrophoresis method.

Literaturzusammenstellung zum experimentellen Teil

Cramer, F., «Papierchromatographie». Verlag Chemie, Weinheim, Bergstr., 1953, S. 33.

Eidg. Gesundheitsamt, Kreisschreiben Nr. 35 und 38 (1946).

Forster, H. und Mitarb., Mitt. **45**, 490 (1954).

Grassmann, W., Hannig, K., Z. Physiol. Chem. **290**, 1 (1952).

Grassmann, W., Hannig, K., Naturwiss. **37**, 496 (1950).

Grassmann, W., Hannig, K., Knedel, M., Dtsch. Med. Wschr. **76**, 333 (1951).

Lederer, M., «Introduction to Paper Electrophoresis». Elseviers Publishing Company, 1955.

Williams, R., Kirby, H. M., Science **107**, 481 (1948).

Wunderly, Ch., Chimia **7**, 145 (1953).

Wunderly, Ch., Chimia **10**, 1 (1956).

Wunderly, Ch., «Die Papierelektrophorese». Verlag Sauerländer, Aarau und Frankfurt a.M., 1954.