

Die Verwendung von natürlichen Polyphenolen zur Herstellung von Holzleimen

G. Weißmann und C. Ayla

Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes und Institut für Holzphysik und mechanische Technologie des Holzes der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Hamburg-Reinbek

Die steigenden Preise für Chemierohstoffe auf der Basis von Erdöl lassen das Interesse für nachwachsende Rohstoffe ansteigen. Da auch die Ausgangskemikalien zur Herstellung von Holzleimen zum größten Teil aus Erdöl gewonnen werden, finden natürliche Polyphenole zunehmende Beachtung. Es wird über den chemischen Aufbau von natürlichen Polyphenolen und über neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Tanninleime berichtet.

Utilization of Natural Polyphenols for the Production of Wood Adhesives

Increasing prices for petroleum derived chemicals lead to a growing interest in renewable raw materials. As the primary materials for the production of wood adhesives are also mainly based on petroleum, natural polyphenols are considered a possible substitute. The chemical constitution of natural polyphenols and recent developments in the field of tannin adhesives are reviewed.

1 Einleitung

Der mit zunehmender Industrialisierung und mit zunehmendem Lebensstandard ansteigende Verbrauch an Holz und Holzwerkstoffen bedingt gleichzeitig einen erhöhten Bedarf an Leimen. Der Kostenanteil für Leime, z. B. bei der Herstellung von Spanplatten ist aber gerade in Entwicklungsländern außerordentlich hoch. Nach Angaben von Albin (1978) betrug dieser Anteil in Chile 44% und in Surinam 41%, während für europäische Fertigungen nur ein Kostenanteil von 18% gerechnet werden muß (Achenbach 1975). Da die Rohstoffe zur Herstellung von Holzleimen zum überwiegenden Teil aus Erdöl gewonnen werden, bedeutet der im Laufe der vergangenen Jahre so spürbar angestiegene Ölpreis eine kräftige Kostenerhöhung. Deshalb besteht für solche Länder, die weder über eigene Erdölvorkommen noch über eine leistungsfähige chemische Industrie verfügen, ein erhöhter Anreiz, Holzleime aus natürlichen Rohstoffen oder aus Abfallprodukten wie z. B. Ablauegelnin herzustellen. Unter den natürlichen Rohstoffen kommt dabei den Polyphenolen aus verschiedenen Hölzern, Rinden und anderen Pflanzenteilen besondere Bedeutung zu.

2 Chemischer Aufbau der Tannine

Viele der in Hölzern, Rinden und anderen Pflanzenteilen vorkommenden Polyphenole haben Gerbstoffeigenschaften, d. h., sie sind in der Lage, tierische Haut in Leder zu verwandeln. Trotz zunehmender Verwendung synthetischer Gerb-

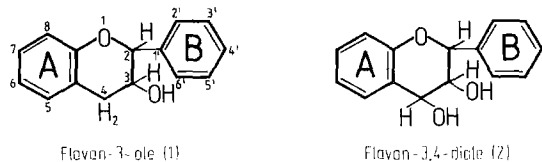
stoffe spielen die natürlichen pflanzlichen Gerbstoffe auch heute noch wirtschaftlich eine bedeutende Rolle. Nach chemischen Gesichtspunkten unterscheidet man bei den pflanzlichen Gerbstoffen zwischen hydrolysierbaren und kondensierten Gerbstoffen. Die hydrolysierbaren Gerbstoffe sind Ester der Gallussäure oder anderer von der Gallussäure abgeleiteter Phenolcarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen oder Zuckern. Sie lassen sich durch hydrolysierende Enzyme oder durch Säurehydrolyse in niedermolekulare Bausteine spalten. Zu den wichtigsten Vertretern dieser Gerbstoffe gehören Extrakte von Eichen, Kastanien, Sumach, Valonea, Divi-Divi und von verschiedenen Gallen.

Bei den hier interessierenden Gerbstoffen (Polyphenolen) handelt es sich dagegen um Vertreter der kondensierten Gerbstoffe, die in den letzten Jahren auch zur Herstellung von Klebstoffen, Flockungshilfsmitteln, Flotationshilfsmitteln, Bohremulsionen und als Polyhydroxykomponente für Polyurethane steigende Aufmerksamkeit gefunden haben (Roux et al. 1975). Die wichtigsten kondensierten Gerbstoffe sind in der folgenden Liste zusammengestellt (White 1958):

Gambirextrakt
Blätter und Zweige von *Uncaria gambir* (Rubiaceae)
Catechuextrakt
Holz von *Acacia catechu* (Leguminosae)
Mimosaextrakte
Rinde von verschiedenen *Acacia* spez. (Leguminosae)
Quebrachoextrakt
Holz von *Schinopsis* spez. (Anacardiaceae)
Tizerahextrakt
Holz und Wurzeln von *Rhus pentaphylla* (Anacardiaceae)
Urundayextrakt
Holz von *Astronium balansae* (Anacardiaceae)
Mangrovenextrakt
Rinde von verschiedenen *Rhizophoraceae*
Hemlockextrakt
Rinde von *Tsuga canadensis* (Pinaceae)
Fichtenextrakt
Rinde von *Picea abies* (Pinaceae)
Lärchenextrakt
Rinde von *Larix decidua* (Pinaceae)
Teegerbstoffe
Blätter von *Camellia sinensis* (Theaceae)

Bei den in verschiedenen Pflanzenteilen vorkommenden kondensierten Gerbstoffen liegen meist Dimere, Oligomere und Polymere von Polyhydroxyflavan-3-olen (Catechine) (1) und Polyhydroxyflavan-3,4-diolene (Leukoanthocyanidine) (2) vor. Die monomeren Verbindungen selbst besitzen keine Gerbstoffeigenschaften. Voraussetzung für den Gerbstoffcharakter einer Substanz ist das Vorliegen von mehreren phenolischen Hydroxylgruppen und die Neigung zur Bildung

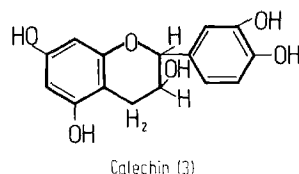
von übersättigten Lösungen wie es bei den polymeren Phenolen der Fall ist (Weinges et al. 1969). Die monomeren Phenole gehen unter dem Einfluß von Säuren oder Enzymen in die oligomeren und polymeren Gerbstoffe über. Nach Untersuchungen von Freudenberg (1960) kann man annehmen, daß



beide Reaktionsabläufe, die säurekatalysierte Selbstkondensation und die enzymatische Dehydrierung, in der Natur vorkommen. Im Kernholz junger, catechinreicher Stämme wurden größere Mengen monomerer Phenole gefunden, während in alten, abgelagerten Stämmen nur noch Spuren von Monomeren, dagegen große Mengen an Gerbstoffen gefunden wurden. Da im Kernholz keine Enzyme vorkommen, können die Gerbstoffe nur durch säurekatalysierte Kondensationen entstanden sein. Ein Transport der Gerbstoffe aus der Kambialzone in das Kernholz ist auszuschließen, da die polymeren Gerbstoffe nicht durch die Membranen bis zum Kernholz gelangen können. Ein Transport der monomeren Phenole ist dagegen durch die Markstrahlen möglich.

Die Entstehung von Gerbstoffen durch enzymatische Dehydrierung geschieht stets dort, wo Catechine und Leukoanthocyanidine mit Phenoloxidasen in Berührung kommen, z. B. in Früchten, Blättern und Rinden. Bei der Bildung von Gerbstoffen in Rinden kann man annehmen, daß beide Reaktionen nebeneinander oder nacheinander ablaufen. In der inneren Rinde werden enzymatische Dehydrierungen vorherrschen, während in der äußeren Rinde und der Borke der Übergang zu hochmolekularen, z. T. wasserunlöslichen sog. Phlobaphenen durch Selbstkondensation erfolgen kann. Eine schematische Darstellung der Biosynthese von Flavonoiden gibt Roux et al. (1974) (Bild 1).

Über den Chemismus der Polymerisation liegen zahlreiche Veröffentlichungen vor. Bei der säurekatalysierten Dimeri-



sierung von Catechin (3) konnten Freudenberg et al. (1958) eine Verbindung isolieren, aus der sie ein kristallisiertes Hendekaacetat herstellen konnten. Bei der Dimerisierung mußte sich durch Aufspaltung eines Pyranringes eine zusätzliche Hydroxylgruppe gebildet haben. Die Verknüpfung muß

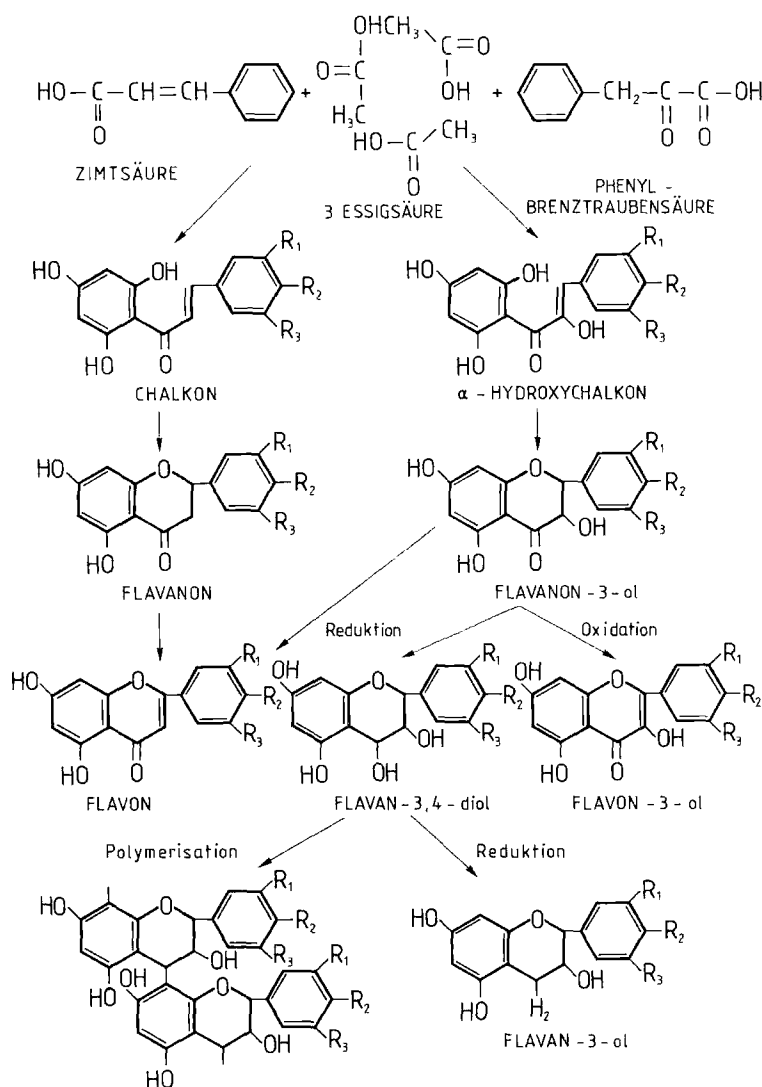
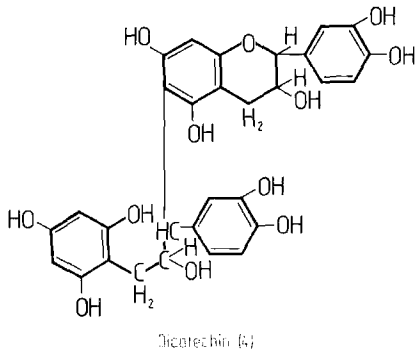


Bild 1. Biosynthese von Flavonoiden (Roux et al. 1974)

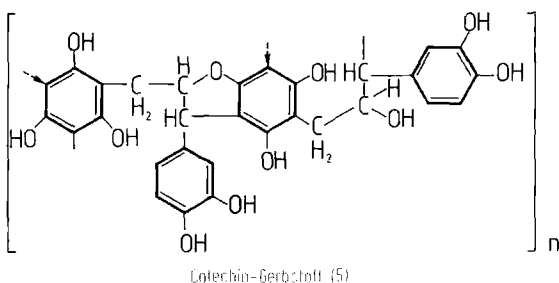
Fig. 1. Biosynthesis of flavonoids (Roux et al. 1974)

vom C-Atom 2 zum C-Atom 6 oder 8 unter Bildung von Dicatechin (4) erfolgt sein.

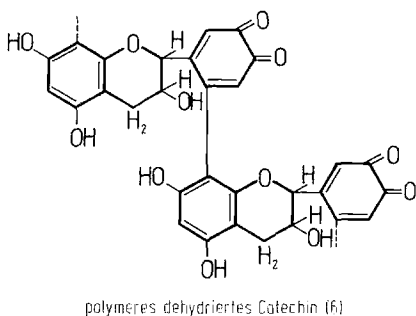
Mayer u. Merger (1961) isolierten bei der Dimerisierung von Catechin unter anderen Bedingungen ein Gemisch von



Verbindungen, bei denen es sich um Anhydro-dicatechine handelt, die unter Abspaltung von Wasser und Bildung eines neuen Heteroringes aus Dicatechin entstanden sind. Dicatechin und Anhydro-dicatechin können als Bausteine der Catechin-Gerbstoffe (5) betrachtet werden, zu deren Bildung die dimeren Catechine wie ihre monomere Vorstufe bifunktionell weiterreagieren.

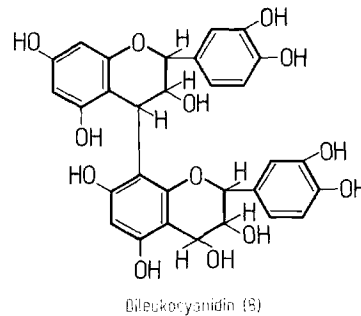
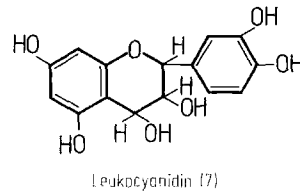


Bei der enzymatischen Dehydrierung von Catechin mit Phenoloxidasen erhielten Hathway u. Seakins (1955, 1957, 1958) ein polymeres Produkt (6), für dessen Aufbau sie eine Kupplung am Ring B des Catechins annehmen. Einige wichtige Gerbstoffe, wie z. B. Quebracho- und Mimosa-Gerbstoffe, entstehen durch säurekatalysierte Kondensation von Leukoanthocyanidinen (2). Die Reaktionsgeschwindigkeit ist



wesentlich höher als bei der Kondensation der Catechine. Daraus wurde geschlossen, daß die Hydroxylgruppe am C-Atom 4 an der Kondensation beteiligt ist (Weinges et al. 1969). Ausgehend vom Leukocyanidin (7) schlug Freudenberg (1960) für das dimere Produkt (8) eine Verknüpfung mit dem C-Atom 8 eines zweiten Moleküls vor. Natürliche dimere und trimere Leukoanthocyanidine konnten Roux et al. (1962) aus dem Kernholz von *Acacia mearnsii* isolieren, für die ebenfalls eine C-4/C-8- bzw. eine C-4/C-6-Bindung ermittelt wurde. Für die polymeren Leukocyanidine läßt sich eine allgemeine Formel angeben (9), wobei anzunehmen ist, daß C-4/C-8- und C-4/C-6-Verknüpfungen nebeneinander vorkommen. Die Summenformel der Struktureinheit ist

$C_{15}H_{12}O_6$. Im Gegensatz zu den Catechin-Gerbstoffen besitzen die Leukoanthocyanidin-Gerbstoffe noch das Flavangerüst.



3 Chemie der Phenole aus Rinden

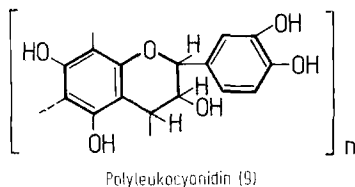
Aus der Rinde von vielen Koniferen lassen sich neben anderen Substanzen große Mengen an Phenolen und Polyphenolen extrahieren. Bei einer sukzessiven Extraktion mit Lösungsmitteln steigender Polarität lassen sich oft 50% und mehr der Rindensubstanz herauslösen. Die nachfolgende Zusammenstellung gibt einen Überblick über die bei einer solchen Extraktionsfolge zu erhaltenden Stoffe:

Lösungsmittel	Typische Substanzen
Benzin, Äther, Benzol	Terpene, Fette, Wachse, freie Fettsäuren, Harzsäuren, Wachsalkohole, Sterine
Alkohol, Aceton	Einfache Polyphenole und ihre Glykoside, Gerbstoffe, Mono- und Disaccharide (Zucker)
Wasser	Disaccharide, Stärke, wasserlösliche Hemicellulosen, Pektine, Gerbstoffe
Wäßriges Alkali	Phlobaphene, Phenolsäuren, Hemicellulosen, Korkfragmente, Rindenlignin

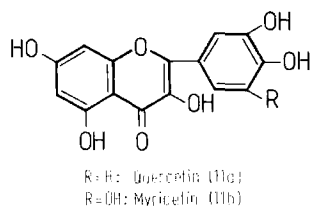
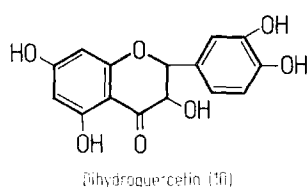
Der verbleibende Rückstand enthält Holocellulose und Lignin (Klason-Rückstand).

Die ansteigenden Rohstoffpreise, hier im besonderen auch die für synthetische Phenole und für die daraus hergestellten Kondensationsharze, haben das Interesse für die phenolischen Substanzen aus Rinden wieder gesteigert. Mit einem jährlichen Anfall allein in den USA von etwa 7 Mill. t Kiefernrinde (atro) und daraus zu gewinnenden ca. 2 Mill. t Polyphenole (Hemingway u. McGraw 1976) stellen diese Substanzen ein äußerst interessantes Rohstoffpotential dar, dessen Nutzung durchaus wirtschaftlich erscheint. Bereits vor 30 Jahren waren die Phenole aus Douglasienrinde Gegenstand ausführlicher Untersuchungen (Hubbard u. Kurth 1949; Kurth u. Chan 1953). In der äußeren Rinde wurden relativ große Mengen an Dihydroquercetin gefunden (10). Aus der Stabilität von Dihydroquercetin im Vergleich zu Catechin und Leukocyanidin sowie dem Fehlen von Carbonylgruppen im Tannin und der Tatsache, daß Dihydroquercetin nur in der äußeren Rinde vorkommt, geschlossen sie, daß das polymere Tannin nicht aus Dihydroquercetin entstanden sein kann. Weinges (1958) isolierte Catechin (3) und Epicatechin

aus Douglasienrinde, außerdem konnten in der inneren Rinde monomere Leukocyanidine entdeckt werden. All diese Befunde führten zu dem Schluß, daß die Tannine der Dougl-



sienrinde überwiegend aus polymeren Leukocyanidinen aufgebaut sein müßten. Ein solcher Aufbau der Tannine scheint für die Rinden der Koniferen typisch zu sein. Hergert (1960) fand eine ähnliche Zusammensetzung der monomeren Phenole u. a. in den Rinden von *Pinus elliottii* var. *elliottii* (Slash

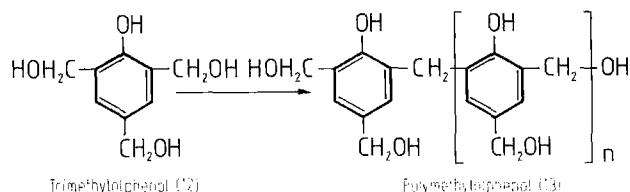


pine) und *Pinus monticola* Douglas (Western White Pine). Bei der Untersuchung der Rinde von *Pinus radiata* fanden Markham u. Porter (1973) als monomere phenolische Komponenten ebenfalls Dihydroquercetin neben geringen Mengen an Quercetin (11a), Myricetin (11b) und Catechin. Weiterhin konnten verschiedene Procyanidine, dimere und trimere Leukocyanidine, isoliert werden, die in ihrer Konstitution den von Freudenberg (1960) postulierten Poly-leukocyanidinen (9) entsprechen (Porter 1974). Für die wasserlöslichen Tannine wurde eine Molekulargewichtsverteilung zwischen 10000 und 30000 ermittelt (Porter 1973). Die Untersuchung der wasser- und alkalilöslichen Rindenextrakte von *Pinus taeda* (Loblolly pine) und *Pinus echinata* (Shortleaf pine) zeigte, daß die Polyphenole ebenfalls weitgehend aus Pentahydroxyflavanolen aufgebaut sind, wobei die Verknüpfungen zwischen C-Atom 4 und C-Atom 6 bzw. 8 eines zweiten Moleküls erfolgen (Hemingway u. McGraw 1977). Durch Gelchromatographie bzw. Dampfdruckosmometrie wurden Molekulargewichte von 1250 (\bar{M}_n) und 4100 (\bar{M}_w) ermittelt. Das Maximum der Verteilungskurve lag bei Polymeren mit 8 Flavonoleinheiten.

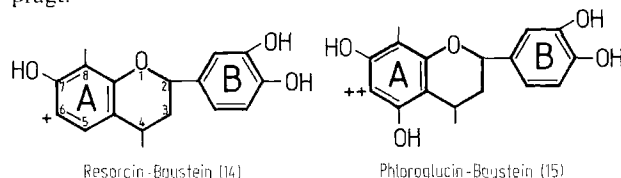
Wie eingangs erwähnt, gehören auch die Gerbstoffe aus Akazienrinde (Mimosaextrakte) zu den kondensierten Gerbstoffen, die in ihrem Aufbau denen aus Koniferenrinden im wesentlichen entsprechen. Im Gegensatz zu den Tanninen aus Koniferenrinden überwiegen hier aber sog. Resorcinbausteine (14), die im Ring A der Flavonoideinheit nur eine freie phenolische Hydroxylgruppe aufweisen. Auf die unterschiedliche Reaktivität im Vergleich mit den sog. Phloroglucinbausteinen (15) der Koniferen wird unten näher eingegangen. Außerdem ist das Molekulargewicht der Akazientannine etwas geringer.

4 Herstellung von Holzleimen aus natürlichen Polyphenolen

Die Idee, Leime für Sperrholz und andere Holzwerkstoffe auf der Basis von natürlichen Polyphenolen herzustellen, ist naheliegend und wurde auch bereits vor einer Reihe von Jahren aufgegriffen. Dalton (1950, 1953) untersuchte wäßrige Extrakte der Rinden von *Eucalyptus crebra*, *Pinus radiata* und *Acacia mollissima* in Verbindung mit Formaldehyd für die Herstellung von Sperrholz, wobei wasserfeste Verleimungen erzielt werden konnten. Herrick und Bock (1958) führten intensive und systematische Studien mit Extrakten der Rinde von *Tsuga heterophylla* (Western hemlock) durch. Unter verschiedenen, z.T. drastischen Bedingungen erhielten sie Extraktausbeuten bis zu 86%. Es zeigte sich aber bald, daß solche Produkte nicht die erforderliche Reaktionsfähigkeit für die Umsetzung mit Formaldehyd besitzen. Unter geeigneten, milderen Bedingungen gelang schließlich die Gewinnung von Extrakten, die nach Modifizierung mit synthetischen Phenol-Formaldehyd-Vorkondensaten zu wärmehärtenden Harzleimen verarbeitet werden konnten, die sich zur Herstellung von wasserfestem Außensperrholz verwenden ließen. Ähnliche Untersuchungen wurden von Plomley et al. (1957) mit Extrakten von Akazienrinden (Wattle bark) durchgeführt. Diese Extrakte erwiesen sich als ein geeignetes Rohmaterial zur Herstellung von Sperrholz- und Spanplattenleimen.



Den Härtungsvorgang kann man sich so vorstellen, daß Phenol-Formaldehyd-Vorkondensate vom Typ des Trimethylphenols (12) oder Polymethylphenols (13) über freie Methylolgruppen zur Vernetzung der Tanninmoleküle führen. Wie bereits beim chemischen Aufbau der Tannine ausführlich dargelegt worden ist, sind die Gerbstoffe der Akazien- und Koniferenrinden Kondensationsprodukte von Leukoanthocyanidinen. Der Aufbau der polymeren Bestandteile dieser kondensierten Gerbstoffe kann durch die Formelbilder (14) und (15) dargestellt werden. Die Gerbstoffe der Akazienrinde enthalten überwiegend Resorcinbausteine (14), während in Kiefernrinden vornehmlich Phloroglucinbausteine (15) vorliegen. Die phenolischen Hydroxylgruppen sind außerordentlich reaktionsfähig und aktivieren besonders die ortho- und para-Positionen am Benzolkern A der Gerbstoffmoleküle, während die Aktivierung am Benzolkern B nicht so ausgeprägt ist. In den Phloroglucinbausteinen (15) ist die Reaktivität am C-Atom 6 (+ +) durch die Nachbarschaft von zwei phenolischen Hydroxylgruppen am stärksten ausgeprägt.



Bei der Aushärtung von Tannin-Leimharzen kann sich Formaldehyd an die aktivierten Kohlenstoffatome am Ring A der Tanninmoleküle unter Bildung von Methylolgruppen anlagern. Diese reaktionsfähigen Methylolgruppen können unter Wasserabspaltung durch Ausbildung von Methylen-

brücken zur Vernetzung mit weiteren Gerbstoffmolekülen führen. Ebenso können synthetische Polymethylolphenole (13) eine Aushärtung der Leimharze bewirken. Gewisse Schwierigkeiten bei der Aushärtung von Tanninen mit Formaldehyd sind durch die Größe und die Form der Gerbstoffmoleküle bedingt. Die Moleküle werden schon bei einem geringen Vernetzungsgrad so unbeweglich, daß sie für eine weitere Brückenbindung über noch vorhandene aktive Zentren zu weit entfernt sind. In diesem Fall ist eine vollständige Aushärtung der Harze unmöglich. Beim Einsatz von Polymethylolphenolen können diese Schwierigkeiten weitgehend überwunden werden (Pizzi 1978).

Obwohl modifizierte Tanninleime für die verschiedenen Anwendungsgebiete seit langem hergestellt werden können und zu einwandfreien Verleimungen führen, konnten sie sich wirtschaftlich gegen die Konkurrenz der synthetischen Phenol-, Harnstoff- und Melaminharze bisher nicht durchsetzen. Erst die besondere politische und wirtschaftliche Situation in der Republik Südafrika erzwang den Einsatz von Holzleimen auf der Basis von Wattle-Rindenextrakten. Zur Zeit werden dort jährlich 100000 t Extrakt gewonnen und z. T. zu Leimharzen verarbeitet. Bei entsprechendem Bedarf könnte diese Menge noch einmal verdoppelt werden (Saayman u. Oatley 1975). Mit steigenden Rohstoffpreisen wird sich die Situation aber auch in anderen Ländern wandeln und natürliche Polyphenole werden in Zukunft eine größere Rolle spielen.

5 Literatur

- Achenbach, A. 1975: Probleme und Aspekte der Wirtschaftlichkeit in der Spanplattenindustrie. Bericht der Europäischen Föderation der Verbände der Spanplattenindustrie (FESYP)
- Albin, R. 1978: Die Bedeutung technischer Kriterien für die Planung von Betrieben der mechanischen Holzindustrie in Entwicklungsländern. Mitt. der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Hamburg-Reinbek Nr. 123, Sept. 1978
- Dalton, L.K. 1950: Tannin-formaldehyde resins as adhesives for wood. *Austral. J. Appl. Sci.* 1: 54–70
- Dalton, L.K. 1953: Resins from sulphited tannins as adhesives for wood. *Austral. J. Appl. Sci.* 4: 136–145
- Freudenberg, K. 1960: Catechine und Hydroxy-flavandiole als Gerbstoffbildner. *Experientia* 16: 101–105
- Freudenberg, K., Alonso de Lama, J.M. 1958: Zur Kenntnis der Catechingerbstoffe. *Ann. Chem.* 612: 78–93
- Hathway, D.E. 1958: Autoxidation of polyphenols. *J. Chem. Soc. (London)*: 520–521
- Hathway, D.E., Seakins, J.W.T. 1956: Autoxidation of catechin. *Nature* 176, 218–223
- Hathway, D.E., Seakins, J.W.T. 1957: Autoxidation of polyphenols. *J. Chem. Soc. (London)*: 1552–1566
- Hathway, D.E., Seakins, J.W.T. 1957: Enzymic oxidation of catechin to a polymer structurally related to some phlobatannins. *Biochem. J.* 67: 239–245
- Hemingway, R.W., McGraw, G.W. 1976: Progress in the chemistry of Shortleaf und Lobolly pine bark flavonoids. *Appl. Polym. Symposium* 28: 1349–1364
- Hemingway, R.W., McGraw, G.W. 1977: Southern pine bark polyflavonoids. Structure, reactivity, use in wood adhesives. *Proc. of Tappi Forest Biology: Wood Chemistry Symposium*, Madison, Wis., 261–268
- Hergert, H.L. 1960: Chemical composition of tannins and polyphenols from conifer wood and bark. *Forest Prod. J.* 10: 610–617
- Herrick, F.W., Bock, L.H. 1958: Thermosetting, exterior-plywood type adhesives from bark extracts. *Forest Prod. J.* 8: 269–274
- Hubbard, J.K., Kurth, E.F. 1949: Douglas-fir bark tannin. *J. Amer. Leather Chem. Assoc.* 44: 604–614
- Kurth, E.F., Chan, F. 1953: Extraction of tannin and dihydroquercetin from Douglas-fir bark. *J. Amer. Leather Chem. Assoc.* 48: 20–32
- Markham, K.R., Porter, L.J. 1973: Extractives of *Pinus radiata* bark. 1. Phenolic components. *New Zealand J. Science* 16: 751–761
- Mayer, W., Merger, F. 1961: Über Kondensationsreaktionen der Catechine. *Ann. Chem.* 644: 79–84
- Pizzi, A. 1978: Wattle-base adhesives for exterior grade particleboards. *Forest Prod. J.* 28 (12): 42–47
- Plomley, K.F., Gottstein, J.W., Hillis, W.E. 1957: Tanninformaldehyde adhesives. C.S.I.R.O. (Australia) *Forest Prod. Newsletter* (234): 6–8
- Porter, L.J. 1973: Bark chemistry-composition and reactions. *Proc. of bark utilization symp.*, E.L.Ellis, ed., School of Forestry, The University of Canterbury, Christchurch, New Zealand, 55–74
- Porter, L.J. 1974: Extractives of *Pinus radiata* bark. 2. Procyanidin constituents. *New Zealand J. Science* 17: 213–218
- Roux, D.G., Paulus, E. 1962: Condensed tannins. *Biochem. J.* 82: 320–330
- Roux, D.G., Ferreira, D. 1974: α -Hydroxychalcones as intermediates in flavonoid biogenesis: The significance of recent chemical analogies. *Phytochemistry* 13: 2039–2048
- Roux, D.G., Ferreira, D., Hundt, H.K.L., Malan, E. 1975: Structure, stereochemistry, and reactivity of natural condensed tannins as basis for their extended industrial application. *Appl. Polym. Symposium* 28: 335–353
- Saayman, H.M., Oatley, J.A. 1976: Wood adhesives from wattle bark extract. *Proc. IUFRO conference on wood gluing*, Madison, Wis., Sept. 1975
- Weinges, K. 1958: Über Catechine und ihre Herstellung aus Leuko-Anthocyanidin-Hydraten. *Ann. Chem.* 615: 203–209
- Weinges, K., Bähr, W., Ebert, W., Göritz, K., Marx, H.-D. 1969: Konstitution, Entstehung und Bedeutung der Flavonoid-Gerbstoffe. *Fortschr. der Chem. organ. Naturstoffe* 27: 158–260
- White, T. 1958: Chemistry of the vegetable tannins. *Chemistry and technology of leather*. Vol. 2, 98–160, Reinhold Publ., New York