尿素と C_2 以上のアルデヒド類との反応 UDC 547.495.2'28

On the reaction products of urea with alkyl aldehyde

高 岡 京* 長 倉 稔** 三 原 一 幸*
TAKAOKA Kyô NAGAKURA Minoru MIHARA Kazuyuki

要 旨

尿素と脂肪族飽和アルデヒド類（アセトアルデヒド，プロピルアルデヒド，ブチルアルデヒド，イソブチルアルデヒド，エナントアルデヒド）を反応させ，その生成物の性状について検討した。

尿素-アセトアルデヒド 室温反応(15~20°C)では分子量 664[I]，704[II]，189[III]の化合物およびエチリジンジ尿素[N]を得た。低温反応(3~5°C)は pH 1~2 のとき[N]，5~11 ではジエチロール尿素[V]および[III]を得た。[V]は吸湿性で加熱および室温放置により高分子化して無色透明の溶剤不溶物となる。

尿素-プロピルアルデヒド 室温反応では分子量 616[N]，315[VII]の白色粉末を得た。低温反応では pH 1~2 のときプロピリジンジ尿素[X]，5~11 でジプロピロール尿素[VIII]，モノプロピロール尿素[X]を得た。[VIII]，[X]は高分子化して不溶の無色透明膜となった。

尿素-ブチルアルデヒド 室温反応では分子量 473[X]の白色粉末を得た。低温反応では pH 5~11 のときジブチロール尿素[XII]および[X]を得た。[XII]はアルコール，アセトンに溶，トルエンに微溶で高分子化し不溶の無色透明物となった。

尿素-イソブチルアルデヒド 室温反応 pH 1~2 で分子量 170[XIII]の白色粉末を得た。

尿素-エナントアルデヒド 50%メタノール水溶液中 pH 1~2 で淡黄色粉末[XIV]を得た。

し，無色透明の光沢ある不溶膜となった。

緒 言

尿素-ホルムアルデヒド反応生成物は古くから実用化されており，またそれらの性状も高分子化については現在なお検討されている。しかし炭素数2以上のアルデヒド類と尿素的反応は，尿素-アセトアルデヒド反応生成物についての2, 3の報告¹⁾はあるがその他のアルデヒドについてはほとんど検討されていない。

著者らはアセトアルデヒド，プロピルアルデヒド，ブチルアルデヒド，イソブチルアルデヒド，エナントアルデヒドと尿素とを反応させ，反応条件（反応温度，反応液の pH）を変えて種々の生成物を得，またそれらをメチル，エチル，ブチルエーテル化物として性状を明らかにした。これらは自然放置または加熱により高分子化

1. 原 料

尿素；市販化学用尿素を水にて再結晶を行ない mp. 131~2°C のものを使用した。

アルデヒド類；アセトアルデヒドは市販化学用アセトアルデヒド(80.6%)を0.1N-水酸化カリウムメタノール水溶液にて中和して使用した。その他のアルデヒドは市販化学用アルデヒドを窒素ガス気流中で蒸留精製して使用した。

2. 実験および考察

次の条件で反応を行なった。

- i) 反応温度は室温(15~20°C)と低温(3~5°C)
- ii) 反応液の pH は 1~2, 5~7, 10~11
- iii) 尿素とアルデヒドのモル比は 1:2, 1:1, 2:1, 4:1

昭 38. 1. 28 受理

* 武蔵工業大学化学教室

** 現在は日清製油株式会社研究所

2.1 尿素-アセトアルデヒド反応

2.1.1 尿素-アセトアルデヒド 1:2 (モル比) —pH 1~2 室温反応の場合

逆流冷却管, 分液ロート, 温度計, かきまぜ機を付けた 500 cc 容 4 つ口丸底フラスコ中に, あらかじめ塩酸で pH 1~2 に保った (pH メーターにて行なう) 50% 尿素水溶液 120 g (尿素 1 モル) を入れ, 80% アセトアルデヒド 127 g (2.3 モル) を滴下しながら反応させた。反応温度は 20 分後には 45°C を示し, のち徐々に低下した。30 分後に粘性を示しカンテン状の固体となり 50 分後には白色固体となった。この間 pH の変動はなかった。室温にて 1 時間放置後析出した白色粉末をロ別し, メタノール, 温水にて十分洗い減圧乾燥後生成物とした。収量 138 g。このもの [I] の性状および赤外吸収スペクトルを表 1, 図 2 (A) に示した。

元素分析値, -OH, -NH₂, =NH の確認³⁾などより主生成物は [I] (図 4) と考えられる。元素分析値より生成物の組成を考えると, 炭素-窒素-酸素-骨格を尿素, アセトアルデヒド分子と比較してみると $\left[\begin{array}{c} \text{N} - \text{C} - \text{N} - \text{C} - \text{C} \\ | \quad | \quad | \\ \text{O} \quad \quad \quad \end{array} \right]_2$ の構造に対し $-\dot{\text{C}}-\dot{\text{C}}-$ がさらに 1 個付いている事になる。すなわち尿素, アセトアルデヒド 2 モルずつの縮合生成物にアセトアルデヒド 1 モルが枝として反応しているものと考えられる。

[I] の赤外吸収スペクトル [図 2 (A)] においても 3400 cm⁻¹ (=NH)⁴⁾, 1530 cm⁻¹, 770 cm⁻¹ (=CO)⁴⁾, 1520 cm⁻¹ (-CONH-)⁴⁾, 1270 cm⁻¹ [=NH(-NHCONH)]⁴⁾, のほかに 1230 cm⁻¹, 800 cm⁻¹ に第 3 アミンの吸収 (1230 cm⁻¹⁶⁾, 810~820 cm⁻¹ ⁷⁾ および 1060 cm⁻¹ に -O-CH₂- $\dot{\text{N}}-\text{CO}-\dot{\text{N}}-\text{CH}_2-$ と推定される吸収⁴⁾ (1050 cm⁻¹) がみられ分子中に枝分れを生じていることを示している。

2.1.2 尿素-アセトアルデヒド 4:1 (モル比) —pH 1~2—室温反応の場合

上記と同様の方法で反応させた。その性状, 赤外吸収スペクトルを表 1, 図 2 (B) に示した。元素分析値, -OH, -NH₂, =NH 基の確認³⁾等より主生成物を [II], 副生成物を [N] (図 4) とした。[II] の赤外吸収スペクトルでは 3400 cm⁻¹ に =NH⁴⁾, 1530 cm⁻¹, 770 cm⁻¹ に =CO⁴⁾, 1520 cm⁻¹ =CONH-⁴⁾, 1270 cm⁻¹ に -NHCONH- の =NH⁴⁾ の各吸収がみられ, -CH(CH₃)NHCONH- を示している。また 990 cm⁻¹ に小さい吸収が, みられるが, これはモノエチロール基の吸収 (モノメチロール尿素的メチロール基の吸収は 1020 cm⁻¹ である) と考えられる。[N] の赤外吸収スペクトルも 990 cm⁻¹ を除いては [I] と同様の特性吸収を示した。

以上の結果より酸性反応では図-1 のように反応が起こって縮合が進み一定分子量に達した縮合物が不溶化するために反応系より除かれて比較的均一な生成物を得るものと考えられる。

図 1

尿素-アセトアルデヒド (1:2) —酸性室温反応では, 枝別れの反応が (1) または (2) 反応のいずれの場合に起こるのであるかは不明であるが (3) 反応によるものと考えられる。

2.1.3 尿素-アセトアルデヒド 1:2 (モル比) —pH 5~7, 10~11—室温反応

尿素水溶液と 80% アセトアルデヒドを 1 N—水酸化カリウム水溶液で pH 5~7 または 10~11 (pH メーターを使用) として反応させた。反応中 pH の変化はほとんどみられなかった。生成物の性状を表 1 に, 赤外吸収スペクトルを図 2 (C) に示した。元素分析値, -OH, -NH₂, =NH 基の確認および赤外吸収スペクトルより主生成物は [III] (図 4) と考えられる。中性およびアルカリ性反応ではその反応形式から考えて高度縮合物は生じないと考えられ, 酸性反応での様な高縮合物は生じなかった。

2.1.4 化合物 [III] から [I] への反応

尿素-アセトアルデヒド 1:2, pH 5~11 反応によって得た [III] をメタノール中に分散させ, 12 N—塩酸で酸性としかきまぜながら少し加温すると溶解した。これを 0.5 N—水酸化カリウムメタノール水溶液で中和し, 減圧にて濃縮したのち水を加え, 析出物をロ別後温水で洗い減圧乾燥を行なった。主生成物の融点は 241~2°C を示し, 元素分析値は C=41.54 (41.62)***, H=7.20 (7.25)***, N=30.73 (30.99)*** で, 赤外吸収スペクトルでも [II] 化合物と一致した。この生成物は [II] 化合物と考えられる。以上の事から [III] は塩酸触媒により 4 分子が縮合して [II] になったものと考えられる。

室温反応での中性またはアルカリ性反応は尿素, アセ

*** () 内は [II] 化合物の元素分析値

トアルデヒドの各 2 分子が縮合して主成分となるが、酸触媒反応では尿素、アセトアルデヒド各 8 分子の縮合体となり、酸触媒の方が縮合反応の進行することを示している。

2.1.5 低温反応

装置は前記と同一のものを使用し、3~5°C で 6 時間反応させた。生成物は無色透明粘体であった。これを塩化カルシウム デシケーター中、5~10 mmHg, 10~15°C で水および未反応アセトアルデヒドを徐々に除き、初期析出物をロ別し、水を十分除いたのち無水メタノールドライアイス浴にて分別結晶を行なった。それらの反応条件を表 2 に、生成物の性状を表 1 に示した。

2.1.6 尿素-アセトアルデヒド 2:1 (モル比)-pH 1~2 反応

[N] が主生成物であり、[II] も少量副生した。[N] の性状および赤外吸収スペクトルを表 1、図 2 (D) に示した。以上の結果より反応温度が 3~5°C の場合は高次縮合反応はほとんど起こらないと考えてよい。

2.1.7 尿素-アセトアルデヒド 1:1 または 4:1-pH 5~6 反応

1:1, 4:1 の両反応とも [III] を主生成物として得た。1:1 では [V] も少量副生した。また両反応ともモノエチロール尿素は得られなかった。

2.2.3 尿素-アセトアルデヒド 1:2, pH 5~7, 10~11 反応

[V] が主生成物であるが [III] も副生した。[V] の収率は pH 10~11 の方がよく、pH 5~7 では高縮合物 (mp. 220~2°C) と考えられるものが少量副生した。

[V] は 90~92°C で発泡し一度固化したのち 149~151°C で液化する。この現象はジメチロール尿素の場合にもみられ⁸⁾、加熱により縮合反応を起こしやすいことを示している。このものは吸湿性であり空气中に放置しておくと次第に粘体となり、徐々に固化して水、有機溶剤に不溶のものとなる。[V] の赤外吸収スペクトルを図 2 (E) に示した。

2.1.8 ジエチロール尿素のエーテル化反応

10 g の [V] を 100 cc のブタノールに溶解し、5% リン酸-ブタノール溶液で酸性としたのちかきまぜながら 55~60°C で 1 時間反応させた。のち 0.5 N-水酸化カリウム メタノール水溶液で中和して析出物をロ別し、減圧にて濃縮後、メタノールドライアイス浴にて冷却し結晶 (融点 72~6°C) を得た。

同様の方法でジエチロール尿素ジエチルエーテル (融点 71~3°C)、ジエチロール尿素ジメチルエーテル (融点 85~7°C) を得た。赤外吸収スペクトルを図 3, (A)

(B) に示した。ジエチロール尿素ジメチルエーテル、ジエチロール尿素ジブチルエーテルではともに 3400 cm⁻¹ に =NH, 1640 cm⁻¹ に =CO, 1540 cm⁻¹ に -CONH-, 1270 に =NH (-NHCHNH-), 990 cm⁻¹ に >C-O-C<

表 1 尿素-アセトアルデヒド反応生成物の性状

生成物	融点 (°C)	OH 基		NH, NH ₂ 基		元素分析値 (計算値)	分子量 (計算値)
		(A)	(B)	(C)	(D)		
[I]	274~5	+	+	+	+	C=43.55 (43.23) H=7.67 (7.55) N=25.44 (25.21)	662~6 (666.7)
[II]	241~2	+	+	+	+	C=41.62 (40.78) H=7.25 (7.13) N=30.99 (31.71)	703~5 (706.8)
[III]	182~3	+	+	+	+	C=37.61 (37.89) H=7.62 (7.42) N=38.21 (38.34)	188~190 (190.2)
[IV]	174~5	-	-	+	+	C=32.67 (32.87) H=7.04 (6.90) N=38.31 (38.34)	145~6 (146.2)
[V]	90~2(発泡)~(固化)~ 149~51(液化)	+	+	-	+	C=40.18 (40.53) H=8.08 (8.16) N=18.01 (18.91)	147~8 (148.2)

表 2 尿素-アセトアルデヒドの低温反応条件および収率

尿素-アセトアルデヒド (モル比)	反応温度 (°C)	反応時間 (時間)	反応液の pH	収率 (%)		
				[III]	[N]	[V]
2:1*			1~2	—	34.4	—
4:1			6~7	46.9	—	14.0
1:2**	3~5	5~6	"	14.7	—	72.8
1:1***			"	68.1	—	11.3
1:2			10~11	—	—	88.7

* [I] を副生 ** 高縮合物 (mp. 220~2°C) を副生

*** 高縮合物 (mp. 220~1°C, 230~3°C) を副生

図 2

のエーテル結合, 940 cm^{-1} に $-\dot{\text{C}}-\text{NH}-\dot{\text{C}}-$, 775 cm^{-1} に $>\text{C}=\text{O}$ の各特性吸収がみられる。また 845 cm^{-1} にはジエチロール尿素ジブチルエーテルの場合鋭い吸収がみられ $-\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$ を示している。 870 cm^{-1} にも小さく鋭い吸収がみられた。ジエチロール尿素ジメチルエーテルにおいても $840\sim 60\text{ cm}^{-1}$ に弱く幅の広い吸収がみられるが $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ の吸収ではないかと考えられる。

2.2 尿素-プロピルアルデヒド反応

図 3

2.2.1 室温反応

反応装置, 方法, 後処理は尿素-アセトアルデヒドの場合と同様に行なった。結果を表 3, 4, 図 4 に示す。

尿素-プロピルアルデヒド 2:1 または 1:1, pH1~2 反応では主生成物として [V] を生じ, [VII] も少量副生した。この場合はプロピルジン尿素が分子構成単位となっており, 尿素-アセトアルデヒドの酸性縮合反応の場合と同様な形式で反応が進行しているものと考えられ

表 3 尿素-プロピルアルデヒド反応条件と収率

尿素-プロ ピルアルデ ヒド (モル比)	反応 温度 (°C)	反応 時間 (時)	反応液の pH	収 率 (%)				
				[V]	[VII]	[VIII]	[IX]	[X]
2:1			1~2	65.2	6.3	—	—	11.6
1:1			"	52.1	5.1	—	—	3.4
1:2	20~30	2	6~7	40.6	27.7	—	—	—
1:1			"	22.7	30.6	—	—	—
2:1			10~11	28.8	56.0	—	—	—
2:1			1~2	—	—	—	—	65.0
1:2	3~5	5	6~7	—	—	54.8	12.6	—
1:1			"	—	—	21.8	24.1	—
1:2			10~11	—	—	62.4	—	—

表 4 尿素-プロピルアルデヒド反応生成物の性状

生成 物	融点 (°C)	OH 基				元素分 析 分 値 (計算値)	分子量 (ラスト 法, 氷点 降下法)	備 考
		(A)	(B)	(C)	(D)			
[V]	193~5	+	+	+	+	C=46.90 (46.58) H=8.15 (8.14) N=26.29 (27.16)	615~7 (618.7)	水有機溶 剤に不溶
[VII]	184~6	+	+	+	+	C=44.70 (45.26) H=8.16 (8.23) N=27.03 (26.39)	314~7 (318.4)	メタノー ルに微溶
[VIII]	155~6 (発泡)~ 168 (液 化)	+	+	+	+	C=47.21 (47.71) H=9.04 (9.15) N=15.52 (15.90)	174~6 (176.2)	水, アル コール類 アセトン に可溶 トルエン に微溶
[IX]	138(発泡) ~(固化) ~154~5 (液化)	+	+	+	+	C=40.21 (40.66) H=8.47 (8.53) N=23.21 (23.71)	117~9 (181.1)	水, アル コール類 アセトン に可溶 トルエン に微溶
[X]	163~5	—	—	+	+	C=37.16 (37.49) H=7.35 (7.55) N=34.02 (34.98)	158~9 (160.2)	水, アル コール類 アセトン に可溶

る。pH5~6, 10~11 では [VI] と [VII] がほぼ同量生成した。[VI], [VII] はいずれも白色粉末で [V] は水および有機溶剤に不溶, [VII] はメタノールに微溶であった。

2.2.2 尿素-プロピルアルデヒド 2:1, pH1~2-低温反応

結果を表 3, 4, 図 4 に示す。

プロピルジン尿素 [X] が 65% 生成した。酸性縮合反応によるものと考えられ, 一定の融点を示しアルキロール尿素のような発泡, 縮合はみられない。

図 4

2.2.3 尿素-プロピルアルデヒド 1:2 および 1:1—pH5~7, 10~11—低温反応

[VII] および [K] を得た。両化合物とも水, アルコール類, アセトンに溶け, トルエンに微溶であり, 一定融点を示さず発泡, 固化, 液化して縮合しやすいことを示している。空气中で放置すると水分を吸収して粘体となり徐々に固化して無色透明の樹脂となった。図 5 (A) に [VII] の赤外吸収スペクトルを示した。尿素-アセトアルデヒド反応生成物の場合と同様に $>\text{CO}, =\text{NH}, -\text{NHCO}-$ 等の吸収がみられるが 980 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} にプロピロ

図 5

ール基のものと考えられる新しい吸収がみられる。 920 cm^{-1} には $-\dot{\text{C}}-\text{NH}-\dot{\text{C}}-$ のものがあり, 880 cm^{-1} には

新しい吸収 (小さい) があつた。

2.2.4 [VIII] のエーテル化反応

ジエチロール尿素の場合と同様の方法でエーテル化を

表 5 尿素-*n*-ブチルアルデヒド反応条件と収率

尿素- <i>n</i> -ブチルアルデヒド (モル比)	反応温度 (°C)	反応時間 (時)	反応液の OH	収率 (%)	
				[XI]	[XII]
2:1	20~25	1	1~2	(高縮合混物)	
1:2		2	6~7	83.2	5.0
1:2.5	3~5	5	6~7	12.6	74.9
1:2.5			10~11	7.2	82.0

表 6 尿素-*n*-ブチルアルデヒド反応生成物の性状

生成物	融点 (°C)	OH 基 NH ₂ 基				元素分析値	分子量	備考
		(A)	(B)	(C)	(D)			
[XI]	196~8	+	+	+	+	C=49.58 (50.61) H=8.77 (8.92) N=23.14 (23.61)	470~3 (474.6)	水, 有機溶剤に不溶
[XII]	143(発泡)~(固化)~168~170(液化)	+	+	+	+	C=52.02 (52.92) H=9.55 (9.87) N=13.19 (13.79)	198~202 (204.3)	温水, アルコールアセトン可溶, トルエン微溶

図 6

行なって

ジプロピロール尿素ジメチルエーテル mp 84~6°C

ジプロピロール尿素ジエチルエーテル mp 72~3°C

ジプロピロール尿素ジブチルエーテル 粘体

を得た。

2.3 尿素-*n*-ブチルアルデヒド反応

2.3.1 尿素-*n*-ブチルアルデヒド 2:1—pH1~2—室温反応

50% 尿素水溶液に対し当量の *n*-ブチルアルデヒドを添加し終わらないうちに沈殿を生じはじめ, 生成物は水, 有機溶剤に不溶であった。生成物の元素分析値には, ばらつきがみられるので混合物と考えられる。

2.3.2 尿素-*n*-ブチルアルデヒド 1:2—pH5~7, 10~11—室温反応

[XI] を主生成物として得た。その性状を表 5, 6, 図 6 に示した。

表7 尿素-イソブチルアルデヒドの反応条件と収率

尿素-イソブチルアルデヒド (モル比)	反 温 度 (°C)	反 応 時 間 (時)	反応液 の PH	[XII]化 合物の 収率 (%)	備 考
2 : 1	20~25	10	1~2	40.6	ほとんど 反応せず
1 : 2.5			6~7	—	
1 : 2.5			10~11	—	

尿素-イソブチルアルデヒド反応生成物の性状

生 成 物	融 点 (°C)	O H 基 (A)(B)	NH ₂ 基 (C)(D)	元素分析値	分子量	備 考
[XII]	149 ~152	—	—	C = 41.43 (41.37) H = 7.96 (8.10) N = 32.17 (32.27)	170~1 (174.2)	水に不溶, アルコール, アセトンに微 溶

3.3.3 尿素-*n*-ブチルアルデヒド 1 : 2.5—pH 5~7,
10~11—低温反応

いづれも主生成物として [XII] を得, [XI] も少量副生した。[XII] は白色粉末で水, アルコール類, アセトンに溶け, トルエンに微溶であった。吸湿性で空気中では徐々に粘体となり長時間放置すると透明の樹脂 (柔軟性を有する) となった。赤外吸収スペクトルを図 5 (B) に示した。=CO, =NH, -NH₂ などの吸収がみられるほか 980 cm⁻¹, 1080 cm⁻¹ に *n*-ブチロール基と考えられる新しい吸収がみられた。

2.3.4 [XII] のエーテル化反応

ジエチロール尿素的ジエーテル化と同様に行なった結果ジメチルエーテル, ジエチルエーテル, ジブチルエーテルのいずれも透明粘体として得られた。

2.4 尿素-イソブチルアルデヒド反応

2.4.1 尿素-イソブチルアルデヒド 2 : 1—pH 1~2—室温反応

反応時間を 10 時間とし主生成物として [XIII] を得た。このものは白色粉末で水に不溶, アルコール類, アセトンに微溶である。

尿素-イソブチルアルデヒド 1 : 2—pH 5~11 では 30°C 15 時間反応させてもほとんど生成物を生じなかった。これらの反応条件および結果を表 7 に示す。

2.4.2 低温反応

この温度では pH を変化させて 20 時間反応させても付加および縮合反応をおこさなかった。このことはイソブチルアルデヒドのイソプロピル基の -I X 効果のため (1) 式の反応が進行しにくいものと考えられる。

表8 尿素-エナントアルデヒドの反応条件と生成物の性状

尿素-エナントアルデヒド (モル比)	反 応 条 件 温 度 時 間 pH	[XIV] の 収 率 (%)	融 点 (°C)	元素分析値	分子量	備 考
2 : 1	30 20 1 ~ 2	74.1	180 ~ 2	C = 49.21 (49.98) H = 9.16 (9.32) N = 25.49 (25.91)	214~5 (216.3)	水に不溶 アセトン, アルコール類に微 溶

2.8 尿素-エナントアルデヒド反応表

尿素を 50%-メタノール水溶液に溶解し, 30°C に保ちつつエナントアルデヒドを滴下しながらよくかきまぜ, 20 時間反応させた。尿素-エナントアルデヒド 2 : 1, pH 1~2 の場合のみ生成物を得た。その性状を表 8 に示す。このものは水に不溶, アセトン, アルコール類に微溶の淡黄色粉末であった。

低温反応は, 20 時間では上記のいずれの条件でも反応しなかった。この場合もアルキル基の -I 効果により生成物を生じにくいものと考えられる。

文 献

- 1) F. Scheffer, W. Ziechman, H. Kuntze, Die Naturwissenschaften, 44, 52 (1957); G. Zigeuner, E. A. Gardziella, G. Bach, Monatsh. 92, 31, 42, 79 (1961)
 - 2) B. N. Lougoroy, U. S. 2, 189, 737; Z. Cyürös, F. Vass, Magydr Chem. Folyóirat, 45, 30 (1939); S. F. Helita, R. 852, 511 (1940)
 - 3) F. Feigl, V. Auger, R. Zappert, Mikrochemie, 16, 67 (1934); G. Dragendorff, "Die gerichtliche chemische Ermittlung von gipen" p. 111 (1895); F. Feigl, "Qualitative Analyse mit Hilfe von Tupfelreaktionen".
 - 4) 吉見, 山内, 山尾, 田中, 工化 65, 1131 (1962); J. H. Lady, R. E. Adams, I. Kesse, J. Appl. Polymer Sci., 3, 65 (1960); H. J. Becher, Chem. Ber., 89, 1951 (1956)
 - 5) 吉見, 山内, 田中, 工化 65, 1243, 1246 (1962)
 - 6) Chicago Society for Paint Technology, Official Digest 33, 38 (1961)
 - 7) 島内 "赤外吸収スペクトル解析法" p. 63 (1960)
 - 8) 門脇, 大工試報, 14, 1 (1933)
- 昭和 33 年 9 月 日本化学会東北地方大会 (盛岡)
(尿素-アセトアルデヒド反応生成物の 1 部)
昭和 34 年 10 月 日本化学会東北地方大会 (秋田)
(尿素-アセトアルデヒド反応生成物の 1 部)
昭和 37 年 10 月 日本化学会東北地方大会 (弘前)
(尿素-プロピルアルデヒド, ブチルアルデヒド, イソブチルアルデヒド, エナントアルデヒド反応生成物)にてそれぞれ講演した。