リノール酸メチルの熱重合に関する研究 (第2報)^{注)}9-*trans*, 11-*trans*-オクタデカジエン酸メチルの
熱二量化反応速度定数およびオクタデセン酸メチルの
ジェノファイルとしての反応性について

橋本哲太郎・鈴木 修・田辺恵三

工業技術院東京工業試験所 (東京都渋谷区本町)

Studies on the Thermal Polymerization of Methyl Linoleate. II.

Rates on the Thermal Dimerization of Methyl 9-*trans*, 11-*trans*-
Octadecadienoate and Dienophilic Activity of Methyl Octadecenoate

Tetsutarō HASHIMOTO, Osamu SUZUKI and Keizō TANABE

Government Chemical Industrial Research Institute, Tokyo

(1-Chōme, Hon-machi, Shibuya-ku, Tokyo)

Rate constants were determined for the thermal dimerization of methyl 9-*trans*, 11-*trans*-octadecadienoate at 230, 250, 270 and 290°C.

The activation energy of this reaction was also determined is 22.5 kcal/mol.

Furthermore, an attempt was made to see whether the octadecenoate would react with methyl octadecenoate (oleate and elaidate) to form addition compounds. When an equimolar mixture of the octadecadienoate and methyl oleate was heated, the octadecadienoate was dimerized but did not form scarcely any addition compound with oleate. Therefore, the oleate has little dienophilic activity. Similar results were obtained when an equimolar mixture of the octadecadienoate and methyl elaidate was heated. In this latter case, however, the amount of *cis*, *trans*-conjugated octadecadienoate increased. This suggests that, in heat treatment in the presence of methyl elaidate, the *trans*, *trans*-conjugated octadecadienoate undergoes geometrical isomerization besides dimerization.

1 緒 言

乾性油, 半乾性油の重合にさいして二量体が生成されることは古くから知られている現象であり, その重合機構に関しては各種不飽和脂肪酸の重合反応を通じて現在までに多くの研究がなされてきた。とくに, リノール酸メチルの熱重合反応による二量体生成機構は, Bradley ら^{1),2)}による反応生成物の紫外線吸収スペクトルによる研究を通じて, その後, Cowan ら^{3),4)}, Paschke, Wheeler ら^{5),6)}による反応の動力学的研究などから検討されている。

Paschke, Wheeler ら⁵⁾はリノール酸メチルの熱重合反応は, いったん異性化反応により共役二重結合を生成

したのち, Diels-Alder 反応により脂肪酸二量体が生成されると報告している。

一方, Rushman と Shimpson はリノール酸メチルの熱重合反応の初期過程について動力学的検討を加え, フリーラジカル反応による重合機構が二量体生成の主反応であると報告した⁷⁾。近年, Wheeler らは質量スペクトルを用いて, リノール酸メチルの熱重合二量体の分析を試み Rushman らの反応機構に基づくフリーラジカル型重合二量体の存在を考察している⁸⁾。

さきに著者らはリノール酸メチルの熱重合二量体の主成分がシクロヘキセン環構造を持つことを認め, 熱重合反応の主反応が Diels-Alder 型重合機構に基づくことを報告した⁹⁾。すでに一般的にはリノール酸メチルの熱重合二量体の生成機構の主反応が Diels-Alder 反応であると受け入れられてはいるが, Wheeler らの新しい報告に

注) リノール酸メチル熱重合反応生成物のガスクロマトグラフィー (油化学, 17, 299 (1968) を第1報とする。

も見られるようにフリーラジカル型重合反応も同時に起こっていると考えられ、リノール酸メチルの熱重合反応の全体的機構はさらに詳細な検討が必要である。

本研究では著者らはまずリノール酸メチルの熱重合反応における Diels-Alder 重合機構だけに着目し、その反応機構を検討することにした。

Diels-Alder 反応に基づくリノール酸メチルの熱重合反応機構としては Cowan¹⁰⁾ により下図のような経路が考えられている。

著者らは、Paschke, Cowan らによって表わされたリノール酸メチルの Diels-Alder 型重合反応に基づく二量体生成機構を再検討するため、モデル化合物としてまず 9-*trans*, 11-*trans*-オクタデカジエン酸メチルの熱重合反応機構を動力学的に調べ、重合反応が二次反応の速度式に従うことを再確認するとともに、種々の温度における速度定数を求め、活性化エネルギーを決定した。さらに、Diels-Alder 反応におけるジェノファイルとしてのモノエン酸メチルの反応性を検討するため、前記共役ジエン酸メチルにオレイン酸メチルまたはエライジン酸メチルを混合した試料について熱重合反応を試み、二、三の知見を得たので報告する。

2 実 験

2.1 試料の調製

2.1.1 オレイン酸メチル

ツバキ油を常法によりメチルエステル化したのち、得られたメチルエステルから尿素アダクト分別法を用いてオレイン酸メチルを分離した¹¹⁾。得られたオレイン酸メチルはガスクロマトグラフィーによる分析結果から純度 99% 以上であった。なお、赤外線吸収スペクトルの測定結果によれば、968 cm⁻¹ における トランス孤立二重結合の吸収帯は認めなかった。

2.1.2 エライジン酸メチル

前記オレイン酸メチルに 1% の金属セレンを加え、窒素ガス気流中で 200°C において 1 hr 加熱したのち、セレンを除きアセトンで再結晶を繰り返し、最後に蒸留精製した¹¹⁾。このようにして得られたエライジン酸メチル

はガスクロマトグラフィーによる分析結果から純度 99% 以上であった。

2.1.3 9-*trans*, 11-*trans*-オクタデカジエン酸メチル

ヒマシ油を水酸化ナトリウムでケン化したのち、塩化バリウムを用いて、バリウムセッケンとして 95% エタノールで処理した。析出した結晶をさらに 95% エタノールで再結晶を繰り返してリシノール酸を得た。得られたリシノール酸を二酸化窒素を触媒として、60°C の水浴上で 3 hr 加熱したのち、反応生成物をアセトンで再結晶を繰り返してリシエンライジン酸を得た。さらに、得られたリシエンライジン酸を 235°C の金属浴上で、1 mmHg の減圧下に 3 hr 加熱して脱水を行なった。反応生成物は 95% エタノールで再結晶を繰り返したのち、窒素気流下で常法によりメチルエステル化した¹²⁾。得られたメチルエステルは石油エーテルを展開溶剤、アルミナを吸着剤とするカラムクロマトグラフィーを行なって精製した。ガスクロマトグラフィーおよび紫外線吸収スペクトルによる分析の結果得られた脂肪酸組成はつぎのとおりである。9-*trans*, 11-*trans*-オクタデカジエン酸メチル 87.9%, *cis*, *trans*-共役 オクタデカジエン酸メチル 4.3%, ステアリン酸メチル 6.7%。

2.2 重合反応

試料約 2 g を 10 ml のガラスアンプル中に仕込み、アンプル内の空気を窒素で置換したのち封管し、このアンプルを流動パラフィンを入れたオートクレーブ中に入れ、所定の温度で所定の時間加熱した。以下反応時間はすべてオートクレーブの温度が所定の温度に到達してから時間である。

2.3 単量体組成の分析

反応生成物を下記の条件のガスクロマトグラフィーにかけ、そのガスクロマトグラムから単量体の組成分析を行なった。ガスクロマトグラフは日立 KGL-2 B (FID 検出器) を用いた。カラムは固定液相 15% プタンジオールサクシネートポリエステルを担体 ネオソルブ NC に吸着させたものを 充テン剤として用いて 210°C で分析を行なった。成分組成はガスクロマトグラムのピーク面積比より求めた。共役ジエン酸メチルはほかのメチルエステルに比べてかなり相対感度が異なるので、オレイン酸メチルと共役ジエン酸メチル (*cis*, *trans* または *trans*, *trans*) との各種混合物から重量相対感度を求めた。実験値のバラツキは比較的大きいが、オレイン酸メチルに対する相対感度として二種の共役ジエン酸メチルともに 89% と得られた。

2.4 二量体の定量

二量体の定量はすでに報告した昇温ガスクロマトグラフィーによる方法で行なった¹³⁾。昇温ガスクロマトグラフィーの装置は島津 GC-1 B (TCD 検出器, 昇温装置

付)を用いた。カラムは 0.75 m ステンレスカラムに、充テン剤として固定液相 SE 30 を担体クロモソルブ W に 1.5% 吸着させたものを用いて、温度 200°C から 310°C まで、昇温速度 7.5°C/min で分析を行なった。ガスクロマトグラムにより単量体と二量体のピーク面積比から二量体の wt% を求めた。なお、二量体の単量体に対する重量相対感度は 73% として計算を行なった¹³⁾。また、三量体以上の高重合体については共役ジエン酸メチルの重合反応においてほとんど生成されることが認められている⁹⁾ので本実験では一応無視することにした。

2・5 共役ジエン酸メチルの定量

反応生成物中の共役ジエン酸メチルは、紫外線吸収スペクトル法とガスクロマトグラフィーを併用して、*cis*, *trans*-共役ジエン酸メチルおよび *trans*, *trans*-共役ジエン酸メチルそれぞれの含量を定量した。まず、反応生成物のガスクロマトグラムにおける *cis*, *trans*-および *trans*, *trans*-共役ジエン酸メチルの面積から両者の存在比 $C_1\%$ および $C_2\%$ を求める。さらに $C_1\%$ と $C_2\%$ の組成を持つ共役ジエン酸メチルの 231 mμ の吸光係数 $k_{231}(\text{calc})$ を (1) 式より計算する。

$$k_{231}(\text{calc}) = 94 \times C_1/100 + 119 \times C_2/100 \quad (1)$$

$$C = \frac{k_{231} - 0.07}{k_{231}(\text{calc})} \times 100 \quad (2)$$

ただし、94 および 119 は *cis*, *trans*-および *trans*, *trans*-共役ジエン酸メチルの吸光係数¹⁴⁾。

反応生成物の 231 mμ における吸光係数測定値を k_{231} とすれば、(2) 式より反応生成物中の全共役ジエン酸メチル含量 $C\%$ が求められ、さらに C_1 および C_2 とから反応生成物中の両共役ジエン酸メチル含量が計算される。

2・6 分子 量

分子量は四塩化炭素を溶媒として Mechrolab, 301 A ベーパープレッシャーオスモメーターを用いて測定を行なった。本実験では分子量を昇温ガスクロマトグラフィーにより求めた二量体量確認の手段として用いた。

3 結果 と 考 察

3・1 9-*trans*, 11-*trans*-オクタデカジエン酸メチルの熱重合

9-*trans*, 11-*trans*-オクタデカジエン酸メチルを 230, 250, 270 および 290°C の各温度で熱重合反応を行なって得られた熱重合反応生成物の分析結果を Table-1 に示す。

ここで全共役オクタデカジエン酸メチル含量の逆数を反応時間に対してプロットすると、Fig.-1 のように、各温度において直線になった。この事実は次式に示すとおり、二次反応の反応速度式を持つことを証明するものであり Paschke, Wheeler ら⁶⁾の結果と一致した。

Table-1 Thermal dimerization of 9-*trans*, 11-*trans*-octadecadienoate.

Temp. (°C)	Time (hr)	C ^a (%)	C _{et} ^b (%)	Dimer (%)	Molecular Weight
230	0	92.2	4.3		290.1
	3	77.6	4.3	9.4	307.9
	6	69.6	4.1	22.1	326.6
	12	55.3	4.2	29.6	348.0
	24	36.5	4.1	44.2	400.7
250	1.5	79.2	3.9	14.8	313.6
	3	66.2	4.0	22.9	328.3
	6	47.9	4.1	40.4	365.6
	12	36.4	5.2	49.3	399.3
270	1.5	61.2	6.6	33.0	346.3
	3	42.9	5.7	44.4	385.2
	5.5	35.6	5.8	51.8	402.5
	6	34.6	5.9	53.3	408.2
290	1.5	48.9	6.3	40.2	367.5
	3	31.7	7.5	54.6	412.6
	5	23.3	7.8	65.5	455.5

a : C=conjugated octadecadienoate.

b : C_{et}=*cis*, *trans*-conjugated octadecadienoate.

Fig.-1 Dimerization of methyl 9-*trans*, 11-*trans*-octadecadienoate.

$$\frac{d[C_{tt}]}{dt} = -k_2[C_{tt}]^2 \quad (4)$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k_2[C_{tt}]^2 \quad (5)$$

$$\frac{1}{[C_{tt}]_0 + [C_{tt}]} = \frac{1}{[C_{tt}]} + k_2 t \quad (6)$$

式における速度定数 k_2 は各温度に関して直線のコウ配から Table-2 のように得られた。この速度定数の温度

Table-2 Rate constants and activation energy.

Temp. (°C)	Rate constant $k_2 \times 10^2 \text{ (wt\%}\cdot\text{hr)}^{-1}$
230	0.066
250	0.153
270	0.373
290	0.733

Activation energy 22.5 kcal/mol

による変化からアレニウスの式により、見かけの活性化エネルギーは 22.5 kcal/mol と得られた。この値は気相でのブタジエンの重合反応における活性化エネルギー (25.3 kcal/mol¹⁶⁾) よりも幾分低い近い値をとっている。

(3) 式のように二次反応であるという結果は、換言すれば 9-*trans*, 11-*trans*-オクタデカジエン酸メチルが、ジエンおよびジエノファイルの両者の働きをし Diels-Alder 反応により二量体を生成することを示すにほかならない。なお、この出発原料には *cis*, *trans*-共役オクタデカジエン酸メチルも含まれているが、量的に少ないうえ、*cis*, *trans*-共役オクタデカジエン酸メチルも重合反応を行なう⁶⁾ので、全共役オクタデカジエン酸メチル含量の逆数により求めた値を 9-*trans*, 11-*trans*-オクタデカジエン酸メチル熱重合反応の速度定数とした。また、この 9-*trans*, 11-*trans*-オクタデカジエン酸メチルの重合反応に関して求められた速度定数 k_2 を *trans*, *trans*-共役オクタデカジエン酸メチルの熱重合反応速度定数としてさしつかえないと考える。

3.2 9-*trans*, 11-*trans*-オクタデカジエン酸メチルとオレイン酸メチル混合物の熱重合

9-*trans*, 11-*trans*-オクタデカジエン酸メチルとオレイン酸メチルを約 50% ずつ混合した試料について 250, 270, 290°C の各温度で重合反応を行ない、得られた反応生成物の分析結果を Table-3 に示す。

Table-3 の分析値において注目される点は、重合反応の進行にもかかわらず、各反応温度でオレイン酸メチルがほとんど消費されていないことである。さらに、この分析値を用いて 3.1 に述べたと同様に共役オクタデカジエン酸メチル含量 (wt%) の逆数を反応時間に対してプロットすると、各温度において直線になった。

それゆえ、9-*trans*, 11-*trans*-オクタデカジエン酸メ

チルの混合試料での熱重合二量体生成の反応が *trans*, *trans*-共役ジエン酸メチルのみの重合に基づく二次反応と考えて、直線のコウ配より求めた速度定数 k_2' は Table-4 に示すとおりである。

Table-4 Rate constants.

Temp. (°C)	Rate constant $k_2' \times 10^2$ (wt%·hr) ⁻¹
250	0.122
270	0.303
290	0.665

Table-2 において得られた k_2 の値よりも k_2' は幾分小さいが良く似た値をとっている。なお、 k_2' が k_2 よりも小さい値をとる理由としては、主としてオレイン酸メチルの溶媒効果によるものと考えられる。

以上の事実から Diels-Alder 型重合反応において、ジエンとして *trans*, *trans*-共役オクタデカジエン酸メチルが存在する状態で、オレイン酸メチルがジエノファイルとして重合する反応速度は *trans*, *trans*-共役オクタデカジエン酸と比較して非常に小さく、ほとんど重合反応は行なわないと考えられる。なお、オレイン酸メチルが幾何異性化を起こしているか否かについては検討を加えなかった。

3.3 9-*trans*, 11-*trans*-オクタデカジエン酸メチルとエライジン酸メチル混合物の熱重合

9-*trans*, 11-*trans*-オクタデカジエン酸メチルとエライジン酸メチルを約 50% ずつ混合した試料について、245, 270, 290°C の各温度で熱重合を行ない、得られた反応生成物の分析結果を Table-5 に示す。

この反応においても、前記オレイン酸メチルとの混合物の場合と同様に、エライジン酸メチルは重合反応の進行にもかかわらずほとんど消費されていない。このことはオレイン酸メチルと同様にエライジン酸メチルもジエノファイルとしての反応性が *trans*, *trans*-共役オクタデカジエン酸メチルと比較して非常に小さいことを意味している。Table-5 の分析値で特徴的な点は、*cis*, *trans*-共役オクタデカジエン酸メチルが反応時間の経過に伴ってかなりの量生成されていることである。この現象は前記オレイン酸メチルとの混合物の重合反応の際にはまったく認められなかったことであり、9-*trans*, 11-*trans*-オクタデカジエン酸メチルの異性化反応により生成されたものと考えられる。

ここで、Table-5 の分析値において、反応機構を調べるため、全共役オクタデカジエン酸メチル含量の逆数を反応時間に対してプロットしてみたが、各温度において直線にはならなかった。この事実は 9-*trans*, 11-*trans*-オクタデカジエン酸メチルにおいてエライジン酸メチルとの混合試料の反応がオレイン酸メチルとの混合の場合とは異なった反応機構を持つことを示すものであ

Table-3 Thermal polymerization of 50-50 mixture of 9-*trans*, 11-*trans*-octadecadienoate and oleate.

Temp. (°C)	Time (hr)	C_{tt}^a (%)	C_{et}^a (%)	Ol ^b (%)	Dimer (%)	Molecular Weight
250	0	42.6	2.0	51.7		
	3	37.0	3.2	50.9	6.1	304.5
	6	30.4	3.1	52.1	11.2	314.4
	12	24.7	3.1	49.4	18.2	326.9
	24	18.4	2.9	46.4	29.4	345.2
270	1.5	31.8	2.9	50.5	9.0	302.8
	3	27.3	2.5	48.8	13.0	313.6
	6	18.4	2.6	47.8	22.5	331.3
	12	13.9	2.8	48.5	27.0	340.6
290	1.5	26.3	2.4	50.7	14.7	317.7
	3	21.8	2.8	50.9	21.3	331.7
	6	13.4	3.2	50.5	29.5	342.1
	12	8.1	3.1	50.0	34.8	358.7

a: C_{tt} =*trans*, *trans*-conjugated octadecadienoate.

b: Ol=oleate and its isomers.

Table-5 Thermal polymerization of 50-50 mixture of 9-*trans*, 11-*trans*-octadecadienoate and elaidate.

Temp. (°C)	Time (hr)	C_{tt} (%)	C_{ct} (%)	El ^a (%)	Dimer (%)	Molecular Weight	K (wt%)
245	0	45.0	1.3	51.5		290.2	
	1.5	41.7	2.8	50.8	2.8	293.0	
	3	36.7	4.3	50.5	6.2	292.1	20.8
	6	30.6	5.5	49.5	9.6	303.1	15.5
	12	23.8	6.4	49.7	12.4	307.1	10.5
270	24	18.6	7.2	47.4	17.0	317.9	8.7
	1.5	34.1	3.8	49.6	6.7	—	11.3
	3	26.7	5.9	51.8	9.9	304.7	7.0
	6	20.7	8.3	51.2	18.4	321.3	12.9
290	12	12.7	9.2	47.1	21.8	328.3	8.7
	1.5	21.8	6.8	50.9	14.2	308.5	12.0
	3	14.2	8.2	48.6	18.7	315.1	7.9
	6	10.6	8.7	46.6	22.3	323.2	6.8

a: El=elaidate and its isomers.

る。

以上得られた結果に基づいて、その反応機構を *trans*, *trans*-共役オクタデカジエン酸メチルのみが重合ならびに異性化反応を行なっているとしてモデル的に次式のよ

$$\frac{d[C_{tt}]}{dt} = -k_1[C_{tt}] - k_2[C_{tt}]^2 \quad (8)$$

$$\frac{d[C_{ct}]}{dt} = k_1[C_{tt}] \quad (9)$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k_2[C_{tt}]^2 \quad (10)$$

(8), (9) より

$$\frac{d[C_{tt}]}{d[C_{ct}]} = -1 - \frac{[C_{tt}]}{K} \quad (11)$$

ただし $K = \frac{k_1}{k_2}$

(11) より

$$\frac{[C_{ct}]}{K} = \ln \left(\frac{K + [C_{tt}]_0}{K + [C_{tt}]} \right) \quad (12)$$

$$\therefore \frac{[C_{ct}]}{2.303 \times K} = \log \left(1 + \frac{[C_{tt}]_0 - [C_{tt}]}{K + [C_{tt}]} \right) \quad (13)$$

式の展開を行ない、(13)式を用いて各反応温度、各反応時間に対する式中の定数 K を求めた結果も **Table-5** に併記した。

反応機構の仮定が正しければ、各反応温度において反応時間にかかわらず K は一定の値をとるはずである。**Table-5** において K は比較的一定の値をとっている。各反応温度における K の平均値を求め、さらにエライジン酸メチルとの混合試料の反応における *trans*, *trans*-共役オクタデカジエン酸メチルの *cis*, *trans*-共役オクタデカジエン酸メチルへの異性化の反応速度定数 k_1 を求めた結果を **Table-6** に示す。

Table-6 Rate constants.

Temp. (°C)	K (wt%)	k_1 (hr) ⁻¹
270	10.0	0.037
290	8.9	0.065

なお、*trans*, *trans*-共役オクタデカジエン酸メチルの重合の速度定数 k_2 は **Table-2** の値を用いた。

また、*cis*, *trans*-共役オクタデカジエン酸メチルの重合反応に関しては異性化反応の速度定数 k_1 の概算を求めるため、反応のモデルを仮定する段階において無視した。さらに、仮定した反応機構 (7) 式についてアナログ計算機を用いて、各反応生成物に関して計算値を求め実測値と比較を行なった。速度定数 k_1 , k_2 はそれぞれ **Table-6** と **Table-2** の値を、初期条件としては **Table-5** の反応時間 0 における *cis*, *trans*-および *trans*, *trans*-共役オクタデカジエン酸メチル含量を用いた。アナログ計算機は日立 ALM 502 型トランジスタ式アナログ計算機により 100% を 50 V に対応させ計算を行なった。プログラムは (8), (9), (10) 式より **Fig.-2** のようにたてて行なった^{15), 16)}。

Fig.-2 A block diagram on the analog computer on the basis of equation (8), (9), (10).

アナログ計算機により、二量体、*cis*, *trans*-および *trans*, *trans*-共役オクタデカジエン酸メチルの計算値を求めた結果を 270°C と 290°C についてそれぞれ **Fig.-3** と **Fig.-4** において実線で示した。

290°C の場合、幾分計算値と実測値との間に差が認められるが、270°C の場合については良い一致を示している。両者において実測値と計算値は曲線傾向として良い近似をしていることが認められる。以上の事実はエライジン酸メチルとの混合試料中での *trans*, *trans*-共役オクタデカジエン酸メチルが (7) 式で表わされる反応機構を持っていることを示し、さらにその反応速度定数 k_1 , k_2 とは近似的な値として **Table-6** と **Table-2** に示した値と考えられる。そしてこの結果はエライジン酸メチルとの混合試料の熱重合反応において **Table-6** における k_1 の値から考察して *trans*, *trans*-共役オクタデカジエン酸メチルがかなり早い速度で異性化する事実を確認した。

Fig.-3 Polymerization of the mixture of 9-*trans*, 11-*trans*-octadecadienoate and elaidate at 270°C.

Fig.-4 Polymerization of the mixture of 9-*trans*, 11-*trans*-octadecadienoate and elaidate 290°C.

trans, *trans*-共役オクタデカジエン酸メチルがオレイン酸メチルとの混合の場合と異なって、エライジン酸メチルと混合した場合に、*cis*, *trans*-共役オクタデカジエン酸メチルに異性化する反応が起こる原因については今後の検討課題である。なお、反応中においてエライジン酸メチルが幾何異性化反応を起こしているか否かについては実験的な検討を加えなかった。

4 結 語

9-*trans*, 11-*trans*-オクタデカジエン酸メチルの熱重

合反応が Paschke, Wheeler⁵⁾ の指摘どおり二次反応の反応速度式に従うことを認め、230, 250, 270, 290°C の各温度における反応速度定数を求めるとともに反応の活性化エネルギーの計算を行なった。さらに、*trans*, *trans*-共役オクタデカジエン酸メチルとオクタデセン酸メチルの混合試料について熱重合反応の結果、オクタデセン酸メチルは *cis*, *trans* にかかわらずジエノフェイルとしての反応性は *trans*, *trans*-共役オクタデカジエン酸メチルよりも非常に小さいことが明らかになった。また、*trans*, *trans*-共役オクタデカジエン酸メチルはオレイン酸メチルとの混合の場合と異なって、エライジン酸メチルと混合した場合に *cis*, *trans*-共役オクタデカジエン酸メチルにかなり早い速度で異性化する事実を確認した。

本報文は昭和 42 年 11 月、第 6 回油化学討論会 (名古屋) で講演した。
(昭和 43 年 3 月 19 日受理)

文 献

- 1) T.F. Bradley, D. Richardson, *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 963 (1940)
- 2) T.F. Bradley, W.B. Johnston, *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 86 (1941)
- 3) Waldo C. Ault, J.C. Cowan *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 1120 (1942)
- 4) J.C. Cowan *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **16**, 90 (1944)
- 5) R.F. Paschke, D.H. Wheeler, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **26**, 278 (1949)
- 6) R.F. Paschke *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1113 (1952)
- 7) D.F. Rushman, E.M.G. Shimpson, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 230 (1955)
- 8) D.H. Wheeler, J. White, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **44**, 298 (1967)
- 9) 橋本, 田辺, 鈴木 “日化第 19 年会講演予稿集” V, p. 268 (1966)
- 10) J.C. Cowan, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **39**, 535 (1962)
- 11) 橋本, 椎名, 間室, 工化, **68**, 1434 (1965)
- 12) W.J. Schneider *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 605 (1964)
- 13) 橋本, 鈴木, 田辺, 油化学, **17**, 299 (1968)
- 14) T. O'Conner *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **34**, 600 (1959)
- 15) V.V. Kafarov, V.A. Lutsenko, *International Chem. Eng. (U.S.S.R.)*, **5**, 623 (1965)
- 16) R.O. Butterfield *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 29 (1964)