α -オレフィンの重合における塩化チタン(III)-ビスシクロペンタジエニルチタニウム-メチルヒドロポリシロキサン系触媒の作用機構†

(昭和40年1月20日受理)

四方和夫・横川海爾・松村敏勝・東敬一*

α -オレフィンの重合触媒、塩化チタン(III)-ビスシクロペンタジエニルチタニウム(BCT)-メチルヒドロポリシロキサン(DC)系、ならびにこの系にジエチル亜鉛を加えた4成分系の作用機構を明らかにするため、BCTと各触媒成分との反応を検討して次のような点を明らかにした。

- (1) BCTはほぼ当量のオレフィンを吸収する。
- (2) DCはBCTと反応して水素を発生する。
- (3) ジエチル亜鉛はBCTにより分解されてエタン、エチレンを発生し、金属亜鉛を生成する。
- (4) BCT-オレフィン系にDCを添加するとオレフィンの二量体の生成が認められる。
- (5) BCT-オレフィン系ではスチレンの水素添加活性がないが、DCを加えることにより活性を生ずる。

以上の結果から、この重合触媒の作用機構を次のように推定した。まずBCTとDCが反応してBCT-水素結合が生成する。ついでBCTとジエチル亜鉛の反応で生成したエチレン、または雰囲気中のオレフィン(エチレンまたはプロピレン)によりアルキル化されてBCT-アルキルが生成し、このBCT-アルキルと塩化チタン(III)が活性点の生成にあずかり、塩化チタン(III)の表面に活性なチタン-アルキルを生じさせる。

1 緒言

前報^{1,2)}において本触媒系がエチレン、プロピレンの重合に対して活性であることを示した。エチレンの場合には、塩化チタン(III)-ビスシクロペンタジエニルチタニウム(以後BCTと略す)-メチルヒドロポリシロキサン(以後DCと略す)の3成分系触媒が活性であり、プロピレンの場合にはジエチル亜鉛を添加した4成分系がより大きな活性を示し、これらいずれの場合においても重合活性はBCT量に依存するものであった。そこで本報ではBCTの反応を中心にしてこの触媒系の作用機構を検討した。

2 実験

2.1 試料

ビスシクロペンタジエニルチタニウム：ビスシクロペンタジエニルチタニウムジクロリドをトルエン中アルゴン雰囲気下ナトリウムアマルガムで還元して合成した。緑色溶液。濃度1mmol/10ml。合成法の詳細は既報³⁾参照。

メチルヒドロポリシロキサン：Dow Corning Co.製のシリコンオイルDC1107。構造式は $[-HSi(CH_3)_2-O]_n$ 。n=1の場合を1molとして計算した。分析については既報¹⁾参照。

ジエチル亜鉛：三共有機合成(株)製のものをトルエンで希釈して用いた。

トルエン：市販特級品を、ナトリウム上で還元後精留して用いた。

n-ヘプタン：Phillips Co.製のものをナトリウム上還元後精留、さらにモレキュラーシーブ塔を通して脱水した。

エチレン：日本石油(株)製のものを、そのまま用いた。純度

99.4%。

プロピレン：Sinclair Co.製のものをモレキュラーシーブ塔を通して脱水した。純度99.6%。

スチレン：市販1級品をアルゴン雰囲気下減圧蒸留して精製した。

水素、アルゴン：市販ボンベ詰めのものをそのまま用いた。

2.2 装置ならびに実験操作

BCTとオレフィン、BCTとDC、BCTとジエチル亜鉛の反応、またBCTとDCとジエチル亜鉛の3成分反応を図1に示した装置を用いて行なった。内容約50mlの反応器にアルゴン雰囲気下BCTのトルエン溶液を注入し、ついでオレフィンとの反応においては系内を減圧にし、トルエンが沸騰しはじめたならばガスビュレットと接続して、そこにあらかじめ貯めておいたオレフィンガスを導入してオレフィンの吸収量を測定した。一方、空試験としてトルエンのみで同じ操作を行ない、両者の差から、BCTに吸収されたオレフィン量を求めた。反応後の気相と液相はそれぞれガスクロマトグラフィーで分析した。DCならびにジエチル亜鉛との反応ではBCTを加えた後に各触媒成分を加えてからかきまぜて反応を開始させ、発生ガス量をガスビュレットで

図1 反応装置略図

† 本報を「塩化チタン(III)-ビスシクロペンタジエニルチタニウム誘導体系触媒による α -オレフィンの重合(第9報)」とする。

* Kazuo SHIKATA, Kaiji YOKOGAWA, Toshikatsu MATSUMURA, Keiichi AZUMA 徳山曹達株式会社：徳山市宇徳山 8355.

1) 四方, 中尾, 東, 工化 68, 1251 (1965).

2) 四方, 小倉, 東, 工化 68, 1254 (1965).

3) 四方, 横川, 中尾, 東, 工化 68, 1248 (1965).

測定し、発生ガスならびに溶液はガスクロマトグラフィーで分析した。ガスクロマトグラフィー測定条件は次のようであった。

炭素数 2, 3 の炭化水素

カラム：2% スクアラン-アルミナ 3m；温度 30℃；キャリアガス=ヘリウム 60 ml/min。

炭素数 3, 4 の炭化水素

カラム：10% スクアラン-アルミナ 4 m；温度 60℃；キャリアガス=ヘリウム 60 ml/min。

炭素数 4 以上の炭化水素

カラム：DNP-アルミナ 2 m；温度 80℃；キャリアガス=ヘリウム 60 ml/min。

3 実験結果

3.1 BCT とオレフィンの反応

BCT とエチレンまたはプロピレンとの反応におけるオレフィン吸収状況を図 2, 図 3 に示した。図 2, 図 3 に示したオレフィ

図 2 BCT とエチレンの反応

BCT 0.85 mmol, トルエン 10 ml, 反応温度 50℃

ン吸収量は溶媒であるトルエンへのオレフィンの溶解量を差引いたものであるから、この吸収量は BCT と結合したオレフィン量を示すことになる。エチレン、プロピレンいずれの場合にも、BCT 1 mol に対しほぼ 1 mol のオレフィンが吸収されていることがわかる。エチレンの場合には時間をかければ BCT と当モル以上のエチレンの吸収がわずかずみられた。

図 3 BCT とプロピレンの反応

BCT 1.0 mmol, トルエン 10 ml, 反応温度 50℃

た。BCT のトルエン溶液は最初緑色であるが、オレフィンの吸収がはじまると溶液の色は緑褐色から褐色に変化した。エチレンまたはプロピレンを吸収した溶液を氷水-食塩で冷却し、系内を減圧にしてはアルゴンで置換するという操作を数回繰り返した後、水素を導入して生成するエタンまたはプロパンを定量した。もしオレフィンが BCT と強い結合の錯体を形成して安定化され

ているのであれば上のような置換操作によっては除去できないオレフィンがあるはずである。一方、既報⁸⁾で報告したように BCT にはオレフィンの水素添加作用があることがわかっているの、上であられた BCT-オレフィンのトルエン溶液に水素を作用させれば BCT と結合しているオレフィンは相当するパラフィンに水素添加されるはずである。溶解オレフィンが共存すればこれも水素添加されるわけであるが、この場合には溶解オレフィンはアルゴン置換によりほぼ完全に除去されているので生成したパラフィンは BCT と結合していたオレフィンに起因するものといえる。表 1 に示した結果からも明らかなように水素化を受けた結合オレフィンは使用 BCT に対して数 % から数十 % にすぎない。オレフィンの追い出しの際アルゴン中の不純物のため分解して系外に出ていったオレフィンも考えられるので、正確に BCT と反応したオレフィンの量を求めることは困難であるが、空実験にくらべると、明らかにオレフィンは多く残っているの、かなりの量が BCT と反応していると思われる。反応後の気相および液相にエチレン、プロピレンの二量体、三量体などを認めなかったことから重合はおこっていないといえる。

表 1 BCT とオレフィンの反応

実験番号	BCT とオレフィンの反応 ^{a)}				BCT-オレフィンと水素の反応 ^{b)}		
	オレフィン	時間 (min)	みかけのオレフィン吸収量 (ml)	反応オレフィン量 (オレフィン/BCT mol 比)	アルゴン置換回数	生成パラフィン量 (mmol)	残存アルキル基の (%)
1	エチレン	90	—	—	5	0.17	17
2	"	"	57.4	1.04	7	0.09	9
3	"	"	57.2	"	10	0.05	5
4 ^{d)}	"	30	34.0	—	5	0.01	1
5	"	60	62.2	1.25	7	0.09	9
6	プロピレン	"	85.0	1.11	5	0.87	31
7	"	"	"	"	15	0.23	18
8 ^{d)}	"	30	60.0	—	"	0.05	2

a) BCT 1.0 mmol, トルエン 10 ml, 反応温度 50℃

b) 水素 1.0 mmol 添加。反応温度 80℃, 反応時間 60 min。

c) BCT に結合しているオレフィンが水素により水素添加されるので生成パラフィン量から使用 BCT に対する割合を求めた。

d) トルエン-オレフィン系での空実験。

3.2 BCT と DC の反応

BCT が DC と反応して発生するガスをガスクロマトグラフィーで分析した結果、水素のみであることを認めた。また、反応液は 20, 50℃ では暗青色を呈しているが、80, 100, 110℃ では反応初期には暗青色であるが、最終的には褐色に変化した。BCT と DC の反応における水素発生状況を図 4 に、反応温度が発生水素量におよぼす影響を図 5 に示した。反応温度が上昇するにしたがって発生水素量が増大していることがわかる。図 6 には DC/BCT モル比を変化させた場合について示した。この場合発生水

図 4 BCT と DC の反応における水素発生状況

BCT 1.0 mmol, DC 6.0 mmol, トルエン 40 ml

素量は DC/BCT モル比が増大するにしたがって増加するが、 H_2/DC モル比は $50^\circ C$ の場合 0.17 と一定の値を示した。すなわち、BCT によって分解する DC の水素量は反応温度にのみ依存していることがわかった。この際 DC を BCT に対して大過剰に用いた DC/BCT モル比が 16, 20 の実験では反応溶液が次第にゲル化してゼリー状になることが認められた。これは DC のケイ素-水素結合が分解し、その場所でケイ素間に架橋結合を生成してくるためと考えられるが詳しくは検討していない。

あらかじめ BCT にエチレンを吸収させておくと前項で示したように BCT に対して、約等モルのエチレンを吸収する

表 2 BCT-エチレンと DC の反応

実験 番号	BCT とエチレンの反応 ^{a)}		DC 添加後のエチレンとの反応 ^{b)}				
	反応温度 ($^\circ C$)	反応エチレン量 (C_2H_4/BCT mol 比)	DC (mmol)	反応温度 ($^\circ C$)	反応エチレン量 (C_2H_4/BCT mol 比)	生成エタン (mmol)	炭素数 4 ^{c)} の炭化水素
1	50	1.0	—	—	—	—	なし
2	"	1.1	—	—	—	—	"
3	"	0.9	6.0	50	0.7	0.9	あり
4	20	0.7	"	20	0.4	0.6	"

a) BCT 1 mmol, トルエン 30 ml, 反応時間 60 min. b) 反応時間 60 min.

c) 量的に少なく定量出来なかった。

表 3 BCT とジエチル亜鉛の反応^{a)}

実験 番号	$Zn(C_2H_5)_2/BCT$ (mol 比)	反応時間 (hr)	発生ガス量 (mmol)	発生ガス組成(%)		金属亜鉛 の析出	反応液 の色
				C_2H_6	C_2H_4		
1	1	4.0	0.27	81	19	有	赤褐色
2	2	"	0.71	68	32	"	"
3	10	12.0	10.50	57	43	"	"
4	20	2.2	4.10	56	44	"	"
5 ^{b)}	2	4.0	0	—	—	無	緑褐色
6 ^{b)}	"	"	"	—	—	"	"

a) BCT 1 mmol, トルエン 30 ml, 反応温度 $25^\circ C$.

b) BCT とエチレンをあらかじめ反応させておいてからジエチル亜鉛を加えた。

図 5 BCT と DC の反応における反応温度の影響
BCT 1.0 mmol, DC 6.0 mmol, トルエン 40 ml, 反応時間 180 min

図 6 BCT と DC の反応における DC/BCT モル比の影響

BCT 1 mmol, トルエン 40 ml, 反応温度 $50^\circ C$, 反応時間 3 hr
—○—: H_2/DC mol 比 —○—: H_2/BCT mol 比

図 7 BCT- C_2H_4 と DC の反応
BCT 1.0 mmol トルエン 30 ml

が、このような状態でガスビュレットにエチレンを満たしたまま溶液にさらに DC を添加すると、図 7 に示したように使用 BCT に対して等モル以上のエチレンがさらに吸収された。表 2 には反応後の溶液を、ガスクロマトグラフィーで分析した結果を示したが、エチレンが重合したと思われるブテン-1, ブテン-2 の生成が確認された。

3.3 BCT とジエチル亜鉛の反応

BCT とジエチル亜鉛を反応させるとエタン, エチレンが発生し、同時に金属亜鉛の析出を認めた。結果を表 3 に、またガスの発生状況を図 8 に示した。反応液は BCT の緑色から赤褐色に変化し、反応液中に金属亜鉛の析出が認められた。金属亜鉛は X 線回折によって確認した。図 8 から明らかなように $Zn(C_2H_5)_2/BCT$ モル比が増大するにしたがって発生ガス量も多くなり、また発生ガス中のエタンは少なくなって $Zn(C_2H_5)_2/BCT$ モル比 20 のときは 56% となった。炭素数 4 の炭化水素の生成は認められなかった。

図 8 BCT とジエチル亜鉛の反応

BCT 1.0 mmol, トルエン 30 ml, 反応温度 $25^\circ C$

A: $Zn(C_2H_5)_2/BCT$ mol 比=1 C: $Zn(C_2H_5)_2/BCT$ mol 比=10
B: " " =2 D: " " =20

BCT をあらかじめエチレンと反応させてから 3.1 で述べた方法で未反応エチレンを除去した系にジエチル亜鉛を添加すると、反応液は黒褐色に変化するがガスの発生は全くみられず、また金属亜鉛の析出も認められなかった。

3.4 BCT, DC, ジエチル亜鉛三成分の反応

DC とジエチル亜鉛をあらかじめ混ぜ

ておいた溶液に BCT を添加して分解ガスの発生ならびに金属亜鉛の析出状況を検討した。結果を表4に示した。No. 1 には DC-ジエチル亜鉛の反応についての空実験を挙げたがガスの発生はほとんどなく、また金属亜鉛の析出もみられなかった。ガスの発生状況を図9に示した

が、DC を加えない場合に比較して発生ガス量は若干少なくなっており、ジエチル亜鉛の分解が抑制されていることがわかる。また発生ガスはすべてエタンであり、DC を加えない場合エチレンが相当量生成していたのとは異なる。これは DC が BCT により分解されて水素を発生し、その水素が発生エチレンを水素添加するのか、DC と BCT の反応生成物にジエチル亜鉛が作用した 3 成分系の反応で生じたものか明白ではないが、DC の水素が作用していることには間違いない。

図9 DC-ジエチル亜鉛と BCT の反応

BCT 1.0 mmol トルエン 30 ml
A: $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 2.0 mmol, 25°C B: $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 2.0 mmol, 55°C
A': A に DC 9 mmol を添加した場合 B': B に DC 6 mmol を添加した場合

3.5 BCT とオレフィンと水素の反応

BCT がオレフィンを水素添加する作用のあることは既報³⁾ですすでに述べた。また、BCT とオレフィンを反応させると BCT に対してほぼ等モルのオレフィンが吸収されることは 3.1 で示した。ここでは BCT とオレフィンを反応させた系に水素を加えて相当するパラフィンを遊離させた後、さらにスチレンを加えて水素添加活性を検討した結果について述べる。結果をまとめて図10に示した。A は BCT によるスチレンの水素添加状況を示したものであり、既報^{3,4)}で示したと同じようにスチレンは添加した量だけほとんど瞬間的に水素添加されて、エチルベンゼンとなる。B はあらかじめ 3:1 の方法で BCT とエチレンを反応させた後水素雰囲気にしてエタンを遊離させ、さらにスチレンを添加した場合であるが、図から明かなようにスチレンの水素添加は全くおこらなかった。これは BCT とエチレンとの錯体が水素により分解される過程で BCT がなにか異なった型になるものと思われる。たとえば、BCT の重合体が生成して低原子価のチタン原子が少なくなるとも考えられるが明白ではない。しかるにこの系に DC を少量添加すると C のようにスチレンの水素添加活性

表4 ジエチル亜鉛-DC と BCT の反応^{a)}

実験 番号	$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (mmol)	DC (mmol)	BCT (mmol)	反応 温度 (°C)	反応 時間 (hr)	発生ガス 量 (mmol)	発生ガス組成(%)		金属亜 鉛の析 出	反応液 の色
							C_2H_6	C_2H_4		
1	10	10	—	20	3	0	—	—	無有	無色
2	2	2	1	25	4	0.67	100	0	無有	赤褐色
3	"	6	"	"	"	0.58	"	"	"	"
4	"	9	"	"	"	"	"	"	"	"
5	"	15	"	"	"	"	"	"	"	"
6	"	6	"	55	"	0.89	"	"	"	"
7	"	—	"	"	6	1.34	63	37	"	"

a) トルエン 30 ml

が再び現われる。これは DC の作用により変型した BCT が分解してチタン-水素結合を生じ、これがスチレンと反応して A の場合と同じ経路をたどって水素添加活性が復活されるものと考ええられる。この現象は既報⁴⁾で報告した水素添加触媒、ビスシクロペンタジエニルチタニウムジクロリド-フェニルマグネシウムプロミド系に対するアルコール類の添加効果と類似しており興味深い。

図10 BCT-エチレン系によるスチレンの水素添加

BCT 1.0 mmol, トルエン 30 ml, 1 回のスチレン添加量 2 ml

1 回の DC 添加量 6.0 mmol, 反応温度 25°C

←: スチレン添加を示す。 ←: DC 添加を示す。

A: BCT によるスチレンの水素添加

B: BCT-エチレン系によるスチレンの水素添加

C: (BCT-エチレン)-DC 系によるスチレンの水素添加

4 考 察

以上前報^{1,2)}からひきつづいて塩化チタン(III)-BCT-DC 3 成分系触媒がエチレン、プロピレンを高重合物に導くこと、さらにジエチル亜鉛を加えた 4 成分系触媒がプロピレンに対してきわめて大きい活性を有すること、また本報ではその触媒作用を検討するため各触媒成分間の反応を行なってきた。塩化チタン(III)、BCT、DC、ジエチル亜鉛間の反応で今までに明らかになった点を要約すると次のようになる。

(1) BCT は塩化チタン(III)を還元して塩素を溶液中に移動させる(既報³⁾で示した)。

(2) BCT はオレフィンと反応してほぼ当モルのオレフィンを吸収する。

(3) BCT は DC と反応して水素を発生させる。

(4) BCT はジエチル亜鉛を分解してエタン、エチレンを発生させ、金属亜鉛を析出させる。しかし、BCT-オレフィン系にはその作用はない。

(5) BCT-DC-ジエチル亜鉛系では(3)にくらべて、ジエチル亜鉛の分解が若干抑制され、分解発生ガスはエタンのみとなる。

4) 四方, 西野, 東, 工化 68, 352 (1965).

(6) BCT-オレフィン系に DC を添加するとオレフィンの二量体の生成が認められる。

(7) BCT-オレフィン系ではスチレンの水素添加活性がなく、DC を加えると再び活性が現われる。

以上の結果を総合してこの触媒系のオレフィン重合作用を考慮してみることにする。すでに Natta 系触媒の活性点に関しては多くの研究がなされているが、最近では P. Cossee⁵⁾ らが塩化チタン(III)表面上のチタン-アルキル結合を活性点として考えた興味深い報告をしている。

BCT と DC の反応で既報⁶⁾でも推察してきたようなチタン-水素結合を生ずる。これに BCT とジエチル亜鉛との反応で生成するエチレン、または雰囲気中のオレフィン(エチレンまたはプロピレン)が作用して BCT-アルキルを生成し、塩化チタン(III)が存在すると、その結晶表面にアルキル基の移動がおこる。一方、BCT ジエチル亜鉛は塩化チタン(III)の還元にも使われ、これらの反応が競争的に起こって活性点が生じるのではないかと考えられる。既報^{6,7)}で検討した塩化チタン(III)-ビスシクロペンタジエニルジメチルチタニウム系の触媒作用と同じように考えて、BCT がチタン-アルキル結合を生じ、これが塩化チタン(III)と反応してその表面に活性なチタン-アルキル結合を生成すると考えるのがもっとも妥当であると思われる。Natta 触媒においてアルキルアルミニウムは単に塩化チタン(III)のアルキル化剤としてのみ考えることはできず、チタン-アルキル結合の安定化、あるいは

重合途上における活性点の再生、さらに溶媒中の不純物を除去するためにも使われていると考えられる。鍵谷⁸⁾はチタン複合触媒によるオレフィンの高重合に関して、有機金属化合物の役割として、チタンのアルキル化反応、アルキルチタン化合物あるいは活性点の会合防止、ならびに強酸性点の選択的被毒の三つを挙げている。

このような点を著者^{7,10)}らが研究してきた触媒系についてみると、既報で報告した塩化チタン(III)-ビスシクロペンタジエニルジメチルチタニウム系、また塩化チタン(III)-ビスシクロペンタジエニルチタニウムジクロリド-ナトリウム系触媒では、重合初期の活性は大いにもかわらず、その持続性は Natta 触媒にくらべて劣るが、本触媒系では BCT, DC, ジエチル亜鉛あるいはオレフィンの各成分が作用し合って重合途上においても活性点を再生するらしく、前報⁹⁾で示したように活性の持続性は良好である。すなわち、その真の姿は確認していないが BCT-アルキルが連続的に生成して活性点の形成に関与していると考えられる。BCT, DC, ジエチル亜鉛は脂肪族炭化水素に可溶であり、これら各成分の反応物を均一系と考えれば Natta 触媒におけるアルキルアルミニウムと比較対照して考えることができる。前報^{1,2,9)}から述べてきたように、本触媒系においては BCT を中心としてオレフィンの水素添加活性と重合活性とが密接に関係していることも興味深い。

おわりに、本研究を行なうにあたり終始御指導いただいた京都大学工学部武上善信教授、ならびに徳山曹達株式会社常務取締役中沢治男氏、同取締役研究部長三好千八氏に深く感謝します。

8) 鍵谷, 有機合成化学 22, 785 (1964).

- 5) a) P. Cossee, *J. Catalysis* 3, 80 (1964).
- b) E. J. Arlman, *ibid.* 3, 89 (1964).
- c) E. J. Arlman, P. Cossee, *ibid.* 3, 99 (1964).
- 6) 四方, 西野, 東, 工化 68, 352 (1965).
- 7) 東, 四方, 大庭, 西野, 松村, 工化 68, 347 (1965).

テトラヒドロピランカルボン酸ビニルの合成と重合†

(昭和 40 年 1 月 13 日 受理)

田村章雄・上原 赫・伊藤祐輔・村田二郎*

硫酸水銀の存在下に過剰の酢酸ビニルとカルボン酸とを反応させて、テトラヒドロピラン-2-カルボン酸、2-メチルテトラヒドロピラン-2-カルボン酸、テトラヒドロピラン-2-プロピオン酸およびテトラヒドロピラン-4-カルボン酸のビニルエステルを合成した。

これらの新しいモノマーは、過酸化ベンゾイルを開始剤として、70°C で塊状重合を行なった。得られたポリマーの $[\eta]$ は 0.04~0.25 の範囲にあった。

ポリ-(テトラヒドロピラン-2-カルボン酸ビニル)を水酸化カリウムのメタノール溶液でケン化して得られるポリビニルアルコールの $[\eta]_{\text{水}}^{25^\circ}$ は 0.1 であった。Flory-Leutner の粘度式から計算した重合度は 75 であった。

1 緒 言

Adelmann¹⁾は、カルボン酸と酢酸ビニルとのビニル交換反応で、また Nesmeyanov ら²⁾はビスアセトアルデヒド水銀と酸塩化物を反応させて、それぞれ対応するビニルエステルを得ている。

† 本研究を「ジヒドロピラン誘導体に関する研究(第6報)」とする。

著者らは前者の方法に従い、テトラヒドロピランのカルボン酸誘導体と酢酸ビニルとの反応を行なったところ、比較的良好な収率で対応するビニルエステル(I~IV)が得られた。

* Fumio TAMURA, Kaku UEHARA, Yusuke ITO, Niro MURATA 大阪府立大学工学部応用化学教室：大阪府堺市百舌鳥梅町。

1) R. L. Adelman, *J. Org. Chem.* 14, 1057 (1949).