鉄(Ⅲ)キレートの pH 3~5 における触媒活性は、前述のように、鉄(Ⅲ)キレートの安定度と関連性を有する。鉄(Ⅲ)キレートの安定度に対し、その触媒活性をプロットすると、図7に示し

図 7 鉄(Ⅲ)キレートの安定度と触媒活性の関係

6.7×10^{-2} mol/l アスコルビン酸, 1.67×10^{-3} mol/l Fe(Ⅲ)Z,
pH=4.0±0.05, 25℃ 空気飽和溶液, 液量 3 ml
a: Fe(Ⅲ)NTA, b: Fe(Ⅲ)EDTAOH, c: Fe(Ⅲ)EDTA,
d: Fe(Ⅲ)CyDTA, e: Fe(Ⅲ)DTPA

たように, $\log K_{Fe(III)Z} \approx 20$ (Fe(Ⅲ)EDTAOH に対応) に極大を有する曲線が得られる。*p*-フェニレンジアミンの鉄(Ⅲ)キレート触媒による酸化反応においても、これと類似の曲線が得られる⁷⁾。

鉄(Ⅱ)キレートの酸素酸化反応の速度定数 k_n , k_p ($M^{-1} \cdot sec^{-1}$) は、対応する鉄(Ⅲ)キレートの安定度定数 ($K_{Fe(III)Z}$) および鉄(Ⅱ)キレートの安定度定数 ($K_{Fe(II)Z}$, $K_{Fe(II)HZ}$) との間に、次式で示されるような関係がある⁹⁾。

$$\log k_n = 0.32 + 0.13 \log \frac{K_{Fe(III)Z}}{K_{Fe(II)Z}} \quad (21)$$

$$\log k_p = 0.32 + 0.13 \log \frac{K_{Fe(III)Z}}{K_{Fe(II)HZ}} \quad (22)$$

酸素の攻撃に対して立体障害を有する Fe^{II}CyDTA および Fe^{II}DTPA 錯体の速度定数は、上式で求めた値より小さな値になる。以上のような事実と、鉄(Ⅱ)キレートの混合錯体、およびアスコルビン酸錯体の生成を考えることによって、図7に示したような関係が説明できると考えられるので、今後、さらにこれらの点を検討したい。

終りに、本研究に対し、種々御指導と助言を頂いた早稲田大学理工学部篠原 功教授ならびに実験の一部に御協力下さった金子 正夫氏に深く感謝の意を表します。

トリアルキルホウ素と芳香族アルデヒドとの反応

(I) トリアルキルホウ素によるベンズアルデヒドの還元

(昭和 44 年 4 月 15 日 受理)

大串 恒夫^{*1}・真 鍋 修^{*1}・檜 山 八 郎^{*1}・吉 田 善 一^{*2}

トリシクロヘキシルホウ素とベンズアルデヒドとの反応生成物を塩酸で分解すると塩化ベンジルが生成し、空気酸化の後、水酸化ナトリウム水溶液で分解するとベンジルアルコールが得られた。反応中にシクロヘキセンが生成し、分解生成物中にシクロヘキサノール、シクロヘキシルホウ酸が含まれていることがわかった。トリ-*n*-ヘキシルホウ素、トリ-*n*-オクチルホウ素とベンズアルデヒドとの反応も行ない、同様な結果を得た。

1 緒 言

芳香族アルデヒド化合物は有機アルカリ金属化合物、グリニャール試薬などにより、カルボニル基の炭素がアルキル (またはアリル) 化され、第二級アルコールを生じる¹⁾。

アルデヒドのアリール基 Ar, 試薬のアルキル基 R のいずれかまたは双方が高高い時は立体障害のためにアルキル化が起こらず、アルデヒドは第一級アルコールに還元される²⁾。

立体障害の程度により、第一級アルコールと第二級アルコールが混ざった生成物を与える場合がある²⁾。トリアルキルアルミニウムでは主として第一級アルコールを与えるが、アルキル化が起こり、第二級アルコールが得られることも知られている³⁾。このトリアルキルアルミニウムの場合はアルキル基の立体障害によるものではなく、炭素~アルミニウム間の結合の小さい分極性に基づくものであると説明されている。このように炭素~金属結合とカルボニル基との相互作用は、主として立体的因子と炭素~金属間結合の分極の大きさおよびカルボニル炭素に対する置換基の分

*1 Tsuneo OKUSHI, Osamu MANABE, Hachiro HIYAMA
大阪市立工業研究所: 大阪市北区北扇町。

*2 Zen-ichi YOSHIDA 京都大学工学部合成化学教室: 京都市左京区吉田。

1) H. H. Schlubach, E. C. Goes, *Chem. Ber.*, 55, 2902 (1922); P. Sabatier, A. Mailhe, *Compt. rend.*, 139, 343 (1904).

2) H. Rheinboldt, H. Roleff, *J. prakt. Chem.*, 109, 175 (1925).

3) K. Ziegler, "Organometallic Chemistry" ed. by H. Zeiss, Reinhold Pub. Corp., New York (1960) p. 240.

極効果によって決まると考えられる。トリアルキルホウ素では第一級アルコール（ベンジルアルコール）とオレフィンが得られた報告⁴⁾がある他には、この反応の詳しい研究はない。トリアルキルホウ素と芳香族アルデヒドとの反応は、(1)式にしたがう第二級アルコール生成が認められないのかどうか、(2)式にしたがうとすれば、アルデヒドの還元はどのようにして起こるのであるかなどに興味もたれるが、この点についても報告はまったくない。トリアルキルホウ素として、トリシクロヘキシルホウ素、トリ-*n*-ヘキシルホウ素、トリ-*n*-オクチルホウ素を用い、芳香族アルデヒドにはベンズアルデヒドを選び、反応温度、溶媒および分解剤など、幾つかの異なる反応条件下で生成物を検索し、反応について観察した結果を報告する。

2 実 験^{*3}

2.1 試料の合成と精製

2.1.1 トリシクロヘキシルホウ素 前報記載⁵⁾の方法により合成した。mp 98~100°C (窒素気流中)。

2.1.2 トリ-*n*-ヘキシルホウ素⁶⁾ 水素化ホウ素ナトリウムのジグリム溶液を、3 フッ化ホウ素エーテラートのジグリム溶液に、室温でかきまぜながら 1 時間で滴下し、80°C で 1 時間かきまぜて発生させたジボランを 1-ヘキセンのエーテル溶液に吹き込み、トリ-*n*-ヘキシルホウ素を調製した。エーテル留去後、減圧蒸留し、bp 114~117°C/1.5 mmHg の留分をとった。

2.1.3 トリ-*n*-オクチルホウ素⁶⁾ トリ-*n*-ヘキシルホウ素とまったく同じようにして得た。bp 144~145°C/2 mmHg の留分を集めた。

2.1.4 ベンズアルデヒド 市販試薬 1 級品を窒素気流中で蒸留し、bp 179.2~181.2°C の留分を捕集、さらに窒素気流中、ウイドマー塔上にて減圧蒸留し、bp 71.3~72.3°C/18 mmHg の留分を採り使用した。

2.1.5 テトラヒドロフラン 反応溶媒に使用したテトラヒドロフランは、金属ナトリウム上で加熱還流して乾燥し、水素化リチウムアルミニウムとともに、ウイドマー塔上で蒸留し、bp 66.7~66.8°C の留分を集めた。

2.2 反応装置

図 1 に示したように、窒素導入口、滴下漏斗、温度計およびジムロート還流器を備えた 200 ml の四つ口フラスコをマグネチックスターラー上の油浴中に浸漬し加熱かきまぜた。このフラスコはトリアルキルホウ素を減圧蒸留した際の受器に使用し、蒸留後、窒素で満たし、そのまま装置に組み込んだ。反応中に生じる低沸点成分は装置を流れる窒素ガスにのせて寒剤（ドライアイス〜アセトン）で冷却したトラップに導き捕捉した。

2.3 反応

トリアルキルホウ素にかきまぜながらベンズアルデヒドを滴下し、油浴で反応温度に加熱した。反応中に生成する、主としてオ

4) H. Meerwein, G. Hinz, H. Majert, H. Sönke, *J. prakt. Chem.*, 147, 226 (1936).

*3 トリアルキルホウ素は空気により容易に酸化されるから、必要な場合は全て窒素気流中で操作した。

5) 大串, 真鍋, 檜山, 吉田, 工化, 72, 1660 (1969).

6) H. C. Brown, "Organic Reactions", Vol. 13 (1963) p. 32 ; H. C. Brown, B. C. Subba Rao, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 6429 (1959).

図 1 反応装置

A: 窒素, B: マグネチックスターラー, C: 油浴, D: トラップ, E: 塩化カルシウム管

レフィンから成る低沸点成分はトラップに導き捕捉。反応フラスコ中の生成物は、酸分解の場合はそのまま塩酸を加え煮沸して分解、アルカリ分解の時は、フラスコを外部から氷冷し、乾燥空気を導入し空気酸化した後、水酸化ナトリウム水溶液 (10%) を加え煮沸して分解した。結晶が析出した時は口過し、口液はエーテルで抽出した後エーテル留去、残留物を検索した。

2.4 分析

生成物より分離した各成分は元素分析、赤外吸収スペクトル (島津 IR-27 C 型)、ガスクロマトグラフ (島津 GC-1 B 型) により分析定量した。

3 結 果

3.1 トリシクロヘキシルホウ素とベンズアルデヒドとの反応

3.1.1 酸分解の生成物 トリシクロヘキシルホウ素 8.3 g (0.0319 mol) に、かきまぜながらベンズアルデヒド 3.4 g (0.0321 mol) を滴下し加熱、1 時間で 100°C に昇温し、のち 5 時間この温度でかきまぜた。寒剤（ドライアイス〜アセトン）トラップにより、0.8 g の無色透明な液体 A を捕集。反応フラスコ内の生成物を減圧下 (3 mmHg) で 100°C (油浴温度) に加熱したが、留出物は認められなかった。これに濃塩酸 20 ml を加え、2 時間煮

図 2 反応および処理系統図

I: ベンズアルデヒド, J: フラスコ内の生成物

沸、冷後析出した結晶 B (3.0 g) を口過した。口液から第二結晶 C (1.1 g) が得られた。水層と油層から成る口液をエーテル抽出、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、エーテル留去。残液を分別蒸留し、次の留分のものを得た。

D	bp 80.0~81.0°C	1.9 g
E	bp 160~161°C	3.2 g
F	bp 77~78°C/24 mmHg	0.9 g

減圧蒸留後のフラスコ残分は白色の結晶と少量の液体から成り、口過し白色結晶 G (0.9 g) を得た。口液は放置すると結晶した。これを H (0.4 g) とする。

3・1・2 分離物の同定

A：赤外吸収スペクトルの検討によりシクロヘキセンに少量のベンズアルデヒドの混在が推測されたので、蒸留によりシクロヘキセンとベンズアルデヒドに分離した。シクロヘキセン (bp 82~83°C, ガスクロマトグラム, 図3) および残分のベンズアルデヒドの赤外吸収スペクトルは標品とまったく一致する。

図3 蒸留により得られたシクロヘキセンのガスクロマトグラム

カラム：トリエタノールアミン 2.8 m, 温度：78°C, キャリヤガス：窒素

B, C：これらは赤外吸収スペクトルよりシクロヘキシルホウ酸であると推定される*4。シクロヘキシルホウ酸は乾燥中に脱水を起こしやすく、シクロヘキシル酸化ホウ素に変化する。

融点の文献値*5も一致しないので実験により得られたシクロヘキシルホウ酸は過酸化水素酸化を行ないシクロヘキサノールとホウ酸に分解し、それぞれを定量した

Bの酸化およびシクロヘキサノールとホウ酸の定量⁷⁾：上記のB 1.0 g をとり前報記載の方法⁵⁾によりテトラヒドロフラン中で水酸化ナトリウム水溶液を加え過酸化水素水 (30%) で酸化し、生成物をエーテル抽出、エーテル層よりエーテルおよびテトラヒドロフラン留去後、残液中のシクロヘキサノールをガスクロマトグラフにより定量。水層はマンニット共存下、0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液で滴定。

シクロヘキサノール量	0.00683 mol
ホウ酸量	0.00691 mol

シクロヘキサノールとホウ酸量が一致することからBはシクロ

*4 ジョウ化シクロヘキシルホウ素 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{BI}_2$ を加水分解して得たシクロヘキシルホウ酸の赤外吸収スペクトルの一致による。

*5 116~117°C, H. Hartmann, K. H. Birr, Z. anorg. allgem. Chem., 299, 175 (1959); 125~160°C 溶融と同時に分解, B. M. Mikhailov, A. V. Bazhenova, Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk, 1959, 78.

7) H. C. Brown, "Hydroboration" W. A. Benjamin, Inc., New York (1962) p. 70.

ヘキシルホウ酸 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{B(OH)}_2$ であることが推定される。

D：ガスクロマトグラフと赤外吸収スペクトルよりシクロヘキサンであることがわかった。スペクトルは市販標品とまったく一致する。

E：Dと同じ方法により、シクロヘキサノールであることがわかった。

F：赤外吸収スペクトル (図4) より塩化ベンジルが主成分でわずかのベンズアルデヒドが混在していることがわかったが、塩化ベンジルとベンズアルデヒドの沸点が同じ (bp 179°C) で蒸留では分離できないため、それぞれの紫外吸収スペクトルの差を利用し、245 mμ, 280 mμ をキイバンドに選び定量した。

塩化ベンジル量	0.79 g (収率 20%)
ベンズアルデヒド量	0.11 g

図4 Fの赤外吸収スペクトル (液膜法)

G, H：赤外吸収スペクトル融点 (122.0~123.0°C) より安息香酸であることがわかった。市販標品とスペクトルはまったく一致し、混融試験の際にも融点降下は認められない。

3・1・3 アルカリ分解の生成物 トリシクロヘキシルホウ素 8.5 g (0.0327 mol) にベンズアルデヒド 3.4 g (0.0321 mol) を加え、100°C で5時間かきまぜた。寒剤 (ドライアイス~アセトン) で冷却したトラップにより、シクロヘキセン 0.7 g, ベンズアルデヒド 0.1 g を捕捉。フラスコ内の反応生成物を減圧 (3 mmHg) 下、100°C に加熱したが留出物は認められなかった。反応フラスコを氷冷し、フラスコ中に乾燥空気を徐々に送り、空気酸化したのち水酸化ナトリウム水溶液 (10%) 20 g を滴下し、かきまぜながら 100°C で2時間保った。冷後、析出したシクロヘキシルホウ酸を口過し、口液をエーテル抽出。水層を塩酸で中和すると安息香酸 2.1 g が析出。エーテル抽出液を濃縮すると、シクロヘキシルホウ酸が析出。口過し口液を分別蒸留することにより、シクロヘキサノール 5.6 g (bp 81.0~83.5°C/30 mmHg) およびベンジルアルコール 1.0 g (bp 65.0~68.0°C/2.9 mmHg) を得た。赤外吸収スペクトルは標品と一致。ベンジルアルコールの収率：29%。

3・2 トリ-n-ヘキシルホウ素とベンズアルデヒドとの反応

トリ-n-ヘキシルホウ素 8.3 g (0.0312 mol) にベンズアルデヒド 3.3 g (0.0312 mol) を加え、100°C で5時間かきまぜた。寒剤 (ドライアイス~アセトン) トラップにより、1-n-ヘキセン 0.7 g, ベンズアルデヒド 0.1 g を捕捉。フラスコ内の反応生成物を減圧

(3 mmHg) 下, 100°C に加熱したが, 留出物は認められなかった。フラスコを氷冷, 乾燥空気を導入し空気酸化後, 水酸化ナトリウム水溶液 (10%) 20 g を加え, かきまぜながら 100°C で 2 時間加水分解した。生じたヘキシルホウ酸を除き, 口液をエーテル抽出。水層を塩酸で酸性とし, 安息香酸 2.4 g をとった。エーテル抽出液よりエーテル留去後, 減圧蒸留し, 1-ヘキサノール 5.5 g (bp 156~157°C, 赤外吸収スペクトルは標品と一致) とベンジルアルコール 1.1 g を得た。収率 33%。

3.3 トリ-*n*-オクチルホウ素とベンズアルデヒドとの反応

トリ-*n*-オクチルホウ素 10.7 g (0.0305 mol) にベンズアルデヒド 3.2 g (0.0305 mol) を加え, トリ-*n*-ヘキシルホウ素の場合とまったく同じように反応し, 寒剤 (ドライアイス-アセトン) トラップにより, 1-オクテン 1.0 g (赤外吸収スペクトルは標品と一致) とベンズアルデヒド 0.1 g を捕捉。分解生成物より, 1-オクチルアルコール (赤外吸収スペクトルは標品と一致, bp 194~195°C) 6.7 g, 安息香酸 2.0 g およびベンジルアルコール 1.2 g を分離した。ベンジルアルコールの収率: 36%。

3.4 結果の総括

反応溶媒にテトラヒドロフランを用い, 塩酸で分解した場合 (実験番号 1), 反応物のモル比を変えた場合 (番号 6), 反応を 200°C で行なった場合 (番号 7) の反応条件, ベンズアルデヒドの反応生成物とその収率を表 1 に示した。

表 1 反応条件と生成物

実験 番号	R ₃ B	モル比*	反 溶 媒	反 温 度 (°C)	反 時 間 (hr)	分解剤	生 成 物	収 率 (%)
1	(C ₆ H ₁₁) ₃ B	1	THF	60	5	HCl	C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	6.7
2	(C ₆ H ₁₁) ₃ B	1	—	100	5	HCl	C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	20
3	(C ₆ H ₁₁) ₃ B	1	—	100	5	NaOH	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	29
4	(C ₆ H ₁₁) ₃ B	1	—	100	5	NaOH	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	33
5	(C ₆ H ₁₁) ₃ B	1	—	100	5	NaOH	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	36
6	(C ₆ H ₁₁) ₃ B	15	—	60	5	HCl	C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	68
7	(C ₆ H ₁₁) ₃ B	1	—	200	5	NaOH	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	75

* C₆H₅CHO/R₃B

3.5 カニッツァーロ反応により生じたベンジルアルコールの収率に及ぼす影響

実験番号 (6) の場合は, トリシクロヘキシルホウ素とベンズアルデヒドとの反応後, 減圧蒸留により過剰のアルデヒドを回収したが, その他の場合では未反応のベンズアルデヒドは回収できなかった。これはアルデヒドが大部分, トリアルキルホウ素と錯体を形成するためと考えられる。

錯体 (I_R) は加水分解の段階で再びアルキルホウ素とベンズアルデヒドにもどると考えられ, 水酸化ナトリウム水溶液で加水分解するとカニッツァーロ反応により, ベンジルアルコールを生じるが, これがトリアルキルホウ素により還元されて生じるベンジルアルコールに加えられて, 収率に影響をおよぼすと考えられるため, 加水分解の条件とまったく同じ条件でベンズアルデヒドのカニッツァーロ反応を行ない, 収率に与える影響を検討した。

3.5.1 ベンズアルデヒドのカニッツァーロ反応 ベンズアルデヒド 22.2 g (0.209 mol) に, かきまぜながら水酸化ナトリウム水溶液 (10%) 50 g を加え, 100°C に加熱し, 1 時間保ち, 生

成物をエーテル抽出。水層を塩酸で酸析し, 安息香酸 (mp 121.7~122.3°C; 文献値 122.4°C) 4.9 g (0.040 mol) を得た。エーテル抽出液よりエーテル留去後, 減圧蒸留により未反応のベンズアルデヒド (bp 80.5~88.0°C/35 mmHg) 14.1 g (0.142 mol), ベンジルアルコール (bp 58~60°C/1.5 mmHg) 2.0 g (0.019 mol) を得た。ベンジルアルコールの収率: 8.9%, ベンジルアルコールのモル数に相当する以外の安息香酸は自動酸化により生成したものと考えられる。

3.5.2 収率に及ぼす影響 カニッツァーロ反応が起こらない酸分解の場合 (実験 2) 塩化ベンジルに還元されない残余のベンズアルデヒドがすべてカニッツァーロ反応を受けると仮定すると, 分解条件以外はすべて同じの実験 (3) では, 未反応ベンズアルデヒドは 0.0256 mol で, この 9%, 0.0023 mol (0.24 g) がカニッツァーロ反応により生じたベンジルアルコールである。この量は実験 (3) により得られたベンジルアルコールの 22% に相当する。この値は仮定される最大値で, 実験の分解条件を考慮すると, さらに小さい値であると考えられる。したがって実験 (2) と (3) の生成物の収率を比較した場合, 実験 (3) の収率より, カニッツァーロ反応により生じた量 (仮定される最大値) を差し引いても, アルカリ分解の場合がベンジルアルコール収率は大きいといえる。またカニッツァーロ反応によるベンジルアルコールが全体の収率に与える影響は, 収率が実験 (7) のように大きくなれば, 著しく縮小される。

4 考 察

トリアルキルホウ素とベンズアルデヒドを反応させ, 生成物を加水分解すると, ベンジルアルコールが得られる。トリアルキルホウ素は脱アルキルされるが, ベンズアルデヒドのアルキル化は起こらない。

緒言で述べたように, 有機アルカリ金属化合物, グリニャール試薬など, いわゆる活性な試薬とベンズアルデヒドとの反応は, 試薬のアルキル基が立体障害を起こさない限り, カルボニル炭素のアルキル化が起こり, 第二級アルコールが得られる。したがってトリアルキルホウ素の反応はトリアルキルアルミニウムの場合に見られるように⁴⁾, オレフィンの脱離を伴う還元型であり, アルキル基移動型でないことがわかった。この結論は Meerwein らの実験とも一致する。

トリアルキルホウ素はドナーと安定な錯体を形成する 2p_(z)-空軌道を持ち, これにベンズアルデヒドが配位すると考えられる。

錯化に伴う発熱はわずかで, 室温では約 1°C が観察されたが, あらかじめトリアルキルホウ素を 50°C に加熱しておき, これにベンズアルデヒドを滴下すると, 温度が急上昇し 58.5°C まで達し, 同時にオレフィンの発生が認められる。トリアルキルホウ素のみを 60°C に加熱しても, オレフィンは発生しない。

この反応は次のように、錯化(イ)、オレフィン脱離(ロ)が考えられる。

グリニャール試薬によるアルデヒドの還元は、アルキル基のβ水素が、水素陰イオン(ハイドライドイオン)として移動すると考えられているが、トリアルキルホウ素による還元も、同じように考えて差支えないと思われる。すなわち、

この水素陰イオンの転位反応は温度が高い方が収率が大きいことが実験(3)と(7)からわかり、ベンズアルデヒドを大過剰に用いると収率が大きくなるのは(I)の濃度が高くなるためであろう。

高温では次式のような平衡により生じるジアルキルボランにより還元される機構も考えられる。

反応生成物の水またはメタノール分解を試みたがベンジルアルコールは得られず、これらでは分解困難なことがわかった。ただし、生成物を乾燥空気により酸化したのち、水と煮沸し、水蒸気蒸留すればベンジルアルコールが得られる。

塩酸で分解すれば塩化ベンジルが生じるが、これはいったん生成したベンジルアルコールが塩酸により塩素化されたと考えられる。

アルカリ性分解の場合はやや複雑で、生成物へ直接に水酸化ナトリウム水溶液を加え加熱しただけではベンジルアルコールは生成しにくい。まず反応生成物を乾燥空気中で酸化したのち水酸化ナトリウム水溶液と加熱すると、容易にベンジルアルコールが生じる。

ふつうトリアルキルホウ素を乾燥空気中で酸化すると、アルキルホウ酸ジエステルを生じる⁸⁾。

生成物の空気酸化の効果は(II)がジエステルの段階にまで酸化が進み、これは(II)よりも容易に加水分解されるためであろう。

(III)が(II)よりもアルカリ性加水分解を受けやすいのは、水酸イオンのホウ素原子への攻撃により開始されると考えられるアルカリ加水分解において、(II)と(III)のホウ素原子に対する酸素原子の2p-非結合電子対による“Back Coordination”の大きさは同程度と見積ってよいから、ホウ素原子に対する酸素原子のI効果が2倍に効く(III)の方が有利なためであると説明できる。

(昭和41年4月, 日化第19年会発表)

8) J. R. Johnson, M. G. Van Campen, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 121 (1938).