

Schema 2. a) Diisopropylcarbodiimid (DIC), 1-Hydroxybenzotriazol (HOBt), CH_2Cl_2 ; b) 1. Morpholin/DMF (1/1), 50 min, 2. Boc-Ala-OH, *O*-(1*H*-Benzotriazol-1-yl)-*N,N,N',N'*-tetramethyluronium-tetrafluoroborat (TBTU), HOBt, *N*-Methylmorpholin (NMM), DMF; c) 1. TFA/ CH_2Cl_2 (1/1), 2. CH_2Cl_2 /iPr₃NEt (10/1); d) siehe Text; e) kat. $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}]$, Morpholin, DMF/DMSO (1/1); f) TFA, Anisol, EtSMc; g) NaOH in CH_3OH ; AMPS = Aminomethylpolystyrol, HYCRON = allylischer Anker.

NaOH (1M wässrige Lösung) in Methanol vorgenommen. Bei einem pH-Wert von 10–11 wurden die *O*-Acetylgruppen abgespalten. Das so erhaltene Produkt wurde zur Hydrolyse des Methylesters mit 5 mM wässriger NaOH (10 Äquiv., pH = 11.5) 3 h gerührt. Dabei trat vollständige Hydrolyse des Methylesters, allerdings kaum β -Eliminierung der Kohlenhydratseitenkette ein. Das entschützte Sialyl-T_N-Antigen-Glycopeptid **1a** aus dem Tandem-Repeat von MUC-1 wurde über beide Schritte in einer Gesamtausbeute von 76% gebildet.

Somit können die biologisch interessanten Sialyl-T_N-Antigen-Glycopeptide durch Festphasensynthese im präparativen Maßstab erhalten und durch ¹H-NMR- sowie ¹³C-NMR-Spektren

strukturell charakterisiert werden. Zum Schutz der *N*-Acetylneuraminsäure kann selbst der stabile Methylester eingesetzt werden, der bei pH-Werten von 11–11.5 abspaltbar ist, ohne daß eine unerwünschte β -Eliminierung eintritt. Diese Lösung des Problems ist auf *O*-6-Sialyl-Glycopeptide allgemein anwendbar.

Eingegangen am 16. Oktober 1996 [Z 9659]

Stichworte: Antigene · Glycopeptide · Festphasensynthesen · Peptide

- [1] S. Hakomori, *Curr. Opin. Immunol.* **1991**, 43, 646.
- [2] G. D. McLean, B. M. Longenecker, *Can. J. Oncol.* **1994**, 4, 249.
- [3] A. Kurosaka, H. Kitagawa, S. Fukui, Y. Numata, H. Nakada, I. Funakoshi, T. Kawasaki, T. Ogawa, H. Iijima, I. Yamashina, *J. Biol. Chem.* **1988**, 263, 8724.
- [4] D. V. Gold, M. J. Mattes, *Tumor Biol.* **1988**, 9, 137.
- [5] T. Toyokuni, A. K. Singhal, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24, 231.
- [6] H. Kunz, S. Birnbach, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 360; H. Kunz, S. Birnbach, P. Wernig, *Carbohydr. Res.* **1990**, 202, 207.
- [7] W. Dippold, K. H. Meyer zum Büschenfelde, A. Steinborn, unveröffentlichte Ergebnisse; A. Steinborn, Dissertation, Universität Mainz, **1990**.
- [8] S. J. Gendler, C. A. Lancaster, J. Taylor-Papadimitriou, T. Duhig, N. Peat, J. Burchell, L. Pemberton, E.-N. Lalani, D. Wilson, *J. Biol. Chem.* **1990**, 265, 15286.
- [9] F.-G. Hanisch, G. Uhlenbruck, J. Peter-Katalinic, H. Egge, J. Dabrowski, U. Dabrowski, *J. Biol. Chem.* **1989**, 264, 872.
- [10] T. R. E. Stadie, W. Chai, A. M. Lawson, P. G. Byfield, F.-G. Hanisch, *Eur. J. Biochem.* **1995**, 229, 140.
- [11] O. Seitz, H. Kunz, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 803.
- [12] H. Iijima, T. Ogawa, *Carbohydr. Res.* **1988**, 172, 183.
- [13] Y. Nakahara, H. Iijima, S. Shibayama, T. Ogawa, *Carbohydr. Res.* **1991**, 216, 211.
- [14] B. Liebe, H. Kunz, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 8777.
- [15] M. Eloffsson, J. Kihlberg, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 7499.
- [16] G. Braum, Dissertation, Universität Mainz, **1991**; M. Schultz, H. Kunz, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1993**, 4, 1205.
- [17] H. Paulsen, J.-P. Höck, *Carbohydr. Res.* **1982**, 109, 89.
- [18] A. Marra, P. Sinaï, *Carbohydr. Res.* **1989**, 187, 35.
- [19] W. Birberg, H. Lönn, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 7457; F. Dasgupta, P. J. Garegg, *Carbohydr. Res.* **1988**, 177, c13.
- [20] Aminosäureanalysen wurden von der Fa. Orpegen Pharma, Heidelberg, durchgeführt.
- [21] R. Knorr, A. Trzeciak, W. Bannwarth, D. Gillesen, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 1927.
- [22] H. Kunz, H. Waldmann, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 49; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 71.

Sm-vermittelte, hochstereoselektive Reaktionen von 1,1-Dihalogenalkanen mit Aldehyden – Herstellung eines chiralen α -Iodethyl-Synthesebausteins aus 1,1-Diodethan**

Seiichi Matsubara, Masahito Yoshioka und Kiitiro Utimoto*

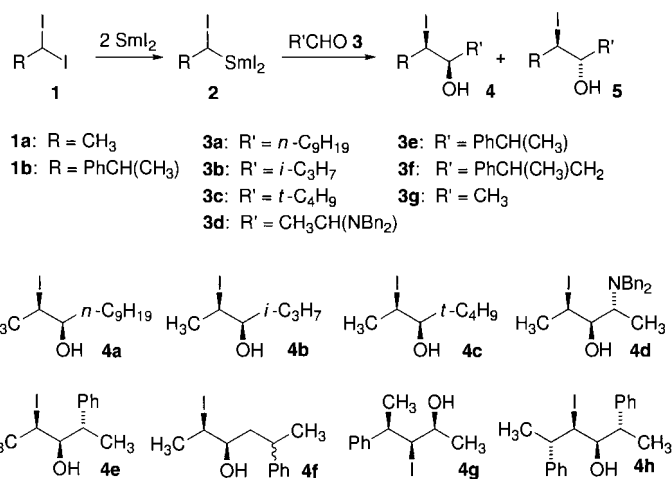
Die Reaktion α -Heteroatom-substituierter Alkylmetall-Reagentien mit Carbonylverbindungen ist als Zugang zu β -substituierten Alkanolen etabliert.^[1] α -Halogenalkylmetall-Reagentien sind besonders intensiv untersucht worden, da sie mit

[*] Prof. K. Utimoto, Dr. S. Matsubara, M. Yoshioka
Department of Material Chemistry
Graduate School of Engineering, Kyoto University
Yoshida, Sakyo, Kyoto, 606-01 (Japan)
Telefax: Int. + 75/753-4863
E-mail: utimoto@orgx2.kuic.kyoto-u.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert (Nr. 06403025, 07230247, 07651053).

Carbonylverbindungen zu 1,2-Halogenhydrinen reagieren, die ein hohes Synthesepotential aufweisen.^[2] Zur Synthese stereochemisch definierter Halogenhydrine müssen sowohl die Synthese der α -Halogenalkylmetallverbindungen als auch deren Reaktion mit Carbonylverbindungen diastereoselektiv sein. Viele Untersuchungen hierzu konzentrierten sich auf die entsprechenden Lithium- und Magnesiumverbindungen. Die aus einem geminalen Dihalogalkan und einer Organometallverbindung diastereoselektiv erhaltenen α -Halogenalkyllithium- und -magnesium-Reagentien sind funktionalisierte Bausteine für die Reaktion mit Carbonylverbindungen.^[2, 3] Während diese diastereoselektiven Synthesen von α -Halogenalkylmetallverbindungen gut untersucht wurden, sind enantiotopische Umsetzungen von 1,1-Diiodalkanen zu optisch aktiven α -Halogenalkylmetallverbindungen noch nicht bekannt. Wegen der hohen Reduktionskraft von Samariumdiodid wählen wir dieses Reagens für die Metallierung. Zwar reagiert SmI_2 bekanntermaßen mit Diiodmethan zum Iodmethylsamarium-Reagens,^[4, 5] doch sind die homologen Diiodide noch nicht eingesetzt worden. So sollten 1,1-Diiodalkane zu den entsprechenden 1-Iodalkylmagnesium-Reagentien führen und diese diastereoselektiv mit Aldehyden reagieren.^[6] Wir berichten hier über die stereoselektive Herstellung von α -Iodalkylsamarium-Reagentien aus 1,1-Diiodalkanen und über die diastereoselektive Reaktion mit Aldehyden. Diese Reaktionsfolge kann auf die Herstellung chiraler 1-Iodethyl-Synthesebausteine aus 1,1-Diiodethan ausgeweitet werden, wenn als Substrate in 2-Position substituierte chirale Aldehyde verwendet werden.

Die Reaktionen mit Diiodalkanen und Aldehyden liefern diastereoselektiv die entsprechenden Iodhydrine (Tabelle 1).^[9] So



stellt. Aus dem β -substituierten Iodid **1b** und Acetaldehyd **3g** wurde diastereoselektiv das Iodhydrin **4g** erhalten.^[11, 12] Die SmI_2 -vermittelte Reaktion des α -substituierten Aldehyds **3e** mit dem β -substituierten Diiodid **1b** lieferte **4h** mit guter Diastereoselektivität, das vier benachbarte stereogene Zentren aufweist.

Ausgehend von den optisch aktiven Aldehyden (*S*)-**3d** und (*S*)-**3e** wurden die Produkte diastereo- und enantio- selektiv erhalten. Die Ausbeuten und Selektivitäten wurden dabei durch das Edukt-Reagens-Verhältnis kaum beeinflusst (Tabelle 2). Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß keine kinetische Racematspaltung auf der Stufe der α -Halogenalkylmetall-Spezies stattfindet und das prochirale 1,1-Diiodalkan somit nahezu quantitativ zu einer optisch reinen α -Halogenmetallverbindung umgesetzt wird.^[13]

Tabelle 1. SmI_2 -vermittelte Reaktionen von 1,1-Diiodalkanen mit Aldehyden [a].

1,1-Diiodoalkan	Aldehyd	Produkt	Ausb. [%] [b]	d. s.
1a	3a	4a	92	97:3
1a	3b	4b	64	96:4
1a	3c	4c	54	95:5
1a	3d [c]	4d	70	95:5 [d]
1a	3e [c]	4e	88	96:4 [d]
1a	3f [c]	4f	52	50:50 [e]
1b [c]	3g	4g	62	99:1 [d]
1b	3e [c]	4h	45	83:17 [d]

[a] Eine Mischung des Aldehyds (1.0 mmol) und des geminalen Diiodids (2.0 mmol) wurde mit in THF gelöstem SmI_2 (4.0 mmol) bei 25 °C 0.5 h umgesetzt. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt. [c] Es wurde das Racemat verwendet. [d] Angegeben ist das Verhältnis des Hauptprodukts **4** zur Summe aller möglichen Diastereomere. [e] Es wurde keine diastereofaciale Selektivität festgestellt.

führt die Reaktion von 1,1-Diiodethan **1a**^[7] mit SmI_2 zum α -Iodethylsamarium-Reagens **2a**^[8], das mit Decanal **3a** zu 2-Iod-3-dodecanol **4a** mit ausgezeichneter Diastereoselektivität reagiert (es ist jeweils nur ein Enantiomer dargestellt). Achirale, α -mono- sowie α,α -disubstituierte Aldehyde wie **3b** und **3c** lieferten ebenfalls hochdiastereoselektiv die entsprechenden Iodhydrine. Aus **2a** und den racemischen, α -chiralen Aldehyden **3d** und **3e** entstanden diastereoselektiv die Iodhydrine **4d** bzw. **4e** (>98% *de* bezüglich des stereogenen α - und des hydroxysubstituierten C-Atoms und >94% *de* bezüglich des hydroxy- und des iodsubstituierten C-Atoms).^[10] Die Reaktion von **2a** mit dem β -substituierten Aldehyd **3f** lieferte **4f**; die Stereoselektivität bezüglich iod- und hydroxysubstituiertem C-Atom war sehr hoch (>98% *de*), bezüglich des hydroxysubstituierten und des β -C-Atoms wurde hingegen keine Diastereoselektivität festge-

Tabelle 2. Reaktion von (*S*)-**3e** [a] mit **1a**.

1a [mmol]	(<i>S</i>)- 3e [mmol]	SmI_2 [mmol]	Ausb. (<i>ent</i> - 4e) [%] [b, c]	Verh. [d]
2.0	1.0	4.0	86	95.5:4.5
1.0	1.0	2.0	85	95:5
0.5	1.0	1.0	91	95:5

[a] >98% *ee*. [b] >98% *ee*. [c] Ausbeute an isoliertem Produkt. [d] Angegeben ist das Verhältnis des Hauptdiastereomers *ent*-**4e** zur Summe aller möglichen (drei) Diastereomere.

Zwar wurde kein Beweis für die Bildung einer α -Halogenalkylsamarium-Spezies erhalten, doch entsteht zweifellos eine reaktive, optisch aktive α -Iodethyl-Spezies. Die Reaktion eines 1,1-Diiodalkans mit SmI_2 führt also in Gegenwart eines chiralen Aldehyds enantio- oder diastereoselektiv zu einem α -Halogenalkyl-Synthesebaustein.^[13]

Experimentelles

Eine Lösung des Aldehyds (0.5 mmol) und des 1,1-Diiodalkans (1.0 mmol) in THF (2 mL) wurde unter Argon zu einer THF-Lösung von SmI_2 (0.1 M, 2.0 mmol) getropft. Nach 30 bis 60 min Rühren wurden 5 mL 1 M Salzsäure zugegeben und anschließend das THF am Rotationsverdampfer entfernt. Die erhaltene Lösung wurde mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaHSO_3 -Lösung sowie NaCl -Lösung gewaschen, über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und danach eingedunstet. Das Diastereomerenverhältnis wurde durch ^1H -NMR-spektroskopische Analyse des Rohprodukts bestimmt. Die säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel lieferte das Diastereomerenmisch des jeweiligen Iodhydrins.

Eingegangen am 26. August 1996 [Z9496]

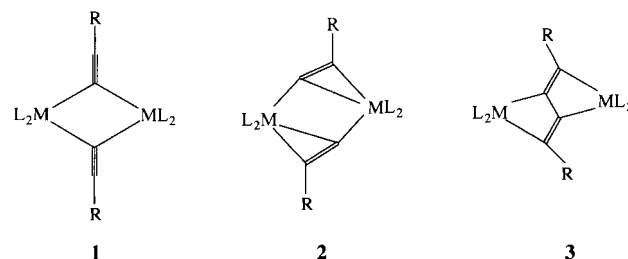
Stichworte: Asymmetrischen Synthesen · Iod · Lanthanoide · Samarium

- [1] a) Übersichtsartikel: V. K. Aggarwal, *Angew. Chem.* **1994**, *108*, 185–187; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 175–177; P. Knochel, *ibid.* **1992**, *104*, 1486–1488 bzw. **1992**, *31*, 1459–1461; b) R. W. Hoffmann, M. Julius, F. Chemla, G. Frenzen, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 6049–6060; c) R. W. Hoffmann, W. Klute, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 694–700; W. Klute, M. Krüger, R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 633–638; J. Halle, T. Hense, D. Hoppe, *Liebigs. Ann.* **1996**, 489–499; T. Skrydstrup, T. M. Jaspersen, J.-M. Beau, M. Bols, *Chem. Commun.* **1996**, 515–516; M. Schlosser, D. Limat, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12342–12343; W. Guarnieri, M. Grehl, D. Hoppe, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1815–1818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1734–1737; P. Beak, S. T. Kerrick, S. Wu, J. Chu, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3231–3239; P. Knochel, T.-S. Chou, C. Jubert, D. Rajagopal, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 588; A. Krief, W. Dumont, M. Clarambeau, G. Bernard, E. Badaoui, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 2005–2026.
- [2] K. P. Zeller, H. Gugel in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4th Ed.* 1952–, Bd. E19b, **1989**, S. 165–336; G. Köbrich, W. Goyert, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 4327–4342.
- [3] R. W. Hoffmann, M. Bewersdorf, K. Ditrich, M. Krüger, R. Stürmer, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1232–1233; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1176–1177; R. Hoffmann, D. Kusche, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1311–1316.
- [4] a) P. Girard, J. L. Namy, H. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2693–2698; b) H. B. Kagan, *New J. Chem.* **1990**, *14*, 453–460; G. A. Molander; C. R. Harris, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 307–338; H. B. Kagan, J. Collin, J. L. Namy, C. Bied, F. Dallemer, A. Lebrun, *J. Alloys Comp.* **1993**, *192*, 191–196; J. Inanaga, O. Ujikawa, Y. Handa, K. Otsubo, M. Yamaguchi, *ibid.* **1993**, *192*, 197–199; G. A. Molander, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 29–68.
- [5] Iodmethylierung mit Diiodmethan und SmI_2 : T. Imamoto, T. Takeyama, H. Koto, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3243; T. Tabuchi, J. Inanaga, M. Yamaguchi, *ibid.* **1986**, *27*, 3891.
- [6] a) T. Imamoto, *Lanthanoids in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1994**, S. 96; b) K. Utimoto, A. Nakamura, S. Matsubara, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8189–8190.
- [7] R. L. Lester, C. W. Kammeyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4476; A. Pross, S. Sternhell, *Aust. J. Chem.* **1970**, *23*, 989–1003.
- [8] Die Iodalkylierung von Carbonylverbindungen mit SmI_2 und geminalen Dihalogalkanen ist mit Ausnahme der Iodmethylierung [5] noch nicht beschrieben worden. Die Struktur der intermediär entstehenden Spezies ist nicht klar, vermutlich handelt es sich hierbei um α -Iodethylsamariumdiiodid.
- [9] Die Diastereoselektivität wurde durch ^1H -NMR-Analyse des Rohprodukts sowie durch Analyse des durch stereospezifische Umsetzung des Iodhydrins mit NaH in THF/Hexamethylphosphorsäuretriäthyläther erhaltenen Epoxids bestimmt.
- [10] Die relative Konfiguration zwischen dem stereogenen α - und dem hydroxysubstituierten Zentrum wurde nach Entfernung des Iodsubstituenten mit Et_3B und Bu_4SnH bestimmt.
- [11] Obwohl die Ausbeute an Iodhydrin sich bei Verwendung von Diiodid und SmI_2 im Überschuß erhöhte, blieb die Diastereoselektivität unverändert. So wurden bei unterschiedlichen Pentanal/**1b**/ SmI_2 -Verhältnissen folgende Ausbeuten und Diastereoselektivitäten (Verhältnis eines Diastereomers zu allen anderen) erhalten: 1.0/1.0/2.0 mmol: 31% (99:1); 1.0/2.0/4.0 mmol: 47% (99:1); 1.0/3.0/6.0 mmol: 62% (99:1). Mit **1b** und SmI_2 im Überschuß entstehen 1-Iod-2-phenylpropan und 2,5-Diphenyl-3-hexen als Nebenprodukte. Durch unselektive Reduktion des diastereotopen Iodids könnten Intermediate entstehen, von denen die nicht bevorzugt mit dem Aldehyd reagierenden diese Nebenprodukte geben könnten.
- [12] Mit 1,1-Dibromethan und SmI_2 entsteht aus dem Aldehyd nicht das Halogenhydrin, sondern der entsprechende Alkohol. Die Addition gelang aber bei Zugabe katalytischer Mengen an Cobalt(II)-Verbindungen, wobei selektiv das *syn*-Iodhydrin erhalten wurde: M. Yoshioka, M. Horiuchi, S. Matsubara, K. Utimoto, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] Nach den hier vorgestellten Ergebnissen kann ein 1,1-Diiodalkan als Vorstufe für einen chiralen α -Iodalkyl-Synthesebaustein verwendet werden. Da kein Hinweis auf die Bildung einer chiralen α -Iodalkylsamarium-Spezies erhalten wurde, kann die Reaktion entweder mit der enantioselektiven Bildung einer α -Iodalkylsamarium-Spezies durch die Reduktion des Diiodids mit einem chiralen SmI_2 -Aldehyd-Komplex oder mit der bevorzugten Reaktion eines Enantiomers der α -Iodalkylsamarium-Spezies und der leichten Racemisierung des anderen Enantiomers erklärt werden.

Kuppeln, ja oder nein? – das Dilemma von Acetylidkohlenstoffzentren in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\mu\text{-CCR})_2\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ -Komplexen (M = Ti, Zr); eine theoretische Untersuchung für R = H, F**

Eluvathingal D. Jemmis* und Kalathingal T. Giju

Durch Übergangsmetallkomplexe vermittelte C-C-Verknüpfungen sind ein wichtiges Gebiet chemischer Forschung, und eine Reihe anspruchsvoller Syntheseschritte läßt sich an vielkernigen Organometallkomplexen durchführen.^[1] Wir konzentrieren uns hier auf C-C-Verknüpfungen unter Beteiligung homozweikerniger Titan- und Zirkoniumkomplexe. Vor mehr als 25 Jahren schlugen Teuben und de Liefde Meijer die Strukturen **1a** und **2a** (Schema 1) für das von ihnen synthetisierte Dimer von



	L	M	R	
a	Cp ₂	Ti	Ph	3 [2]
b	(C ₅ H ₄ CH ₃) ₂	Ti	Ph	3 [3]
c	Cp ₂	Ti	Si(CH ₃) ₃	2 [4, 5]
d	(C ₅ H ₄) ₂ Si(CH ₃) ₂	Ti	Ph	1-3 [6]
e	Cp(μ-η ⁵ -C ₅ H ₄ -)	Zr	Ph	2 [6]
f	(C ₅ H ₄ CH ₃) ₂	Zr	Ph	2 [7]
g	Cp ₂	Zr	Si(CH ₃) ₃	2 [8]

Schema 1. Strukturvarianten bei Bis(cyclopentadienyl)alkynyltitan- und -zirkoniumkomplexen. Die Formelnummern im unteren Teil kennzeichnen die Verbindungen, bei denen die entsprechenden Strukturen experimentell nachgewiesen werden konnten.

Bis(η⁵-cyclopentadienyl)(phenylethynyl)titan vor.^[2] Eine von Sekutowski und Stucky 1976 an einer ähnlichen Verbindung durchgeführte Röntgenstrukturanalyse ergab eine Struktur, die durch C-C-Verknüpfung entstanden ist (**3b**); aus diesem Grund und wegen spektroskopischer Befunde sollte Teubens Verbindung analog gebaut sein (**3a**).^[3] Des weiteren konnte gezeigt werden, daß **3b** auch ausgehend von $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ erhalten werden kann. Hawthorne und Mitarbeiter entdeckten 1989, daß mit Trimethylsilylacetylen der Titankomplex **2c** entsteht; das Kupplungsprodukt **3c** bildete sich nicht.^[4] Drei Jahre später zeigten Rosenthal und Görls, daß auch mit der Disilylverbindung $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ nicht **3c**, sondern das Bisacetylid **2c** erhalten wird.^[5] All dies weist auf ein empfindliches

[*] Prof. Dr. E. D. Jemmis, M. Sc.-Chem. K. T. Giju
School of Chemistry, University of Hyderabad
Central University P. O., Hyderabad-500 046 (Indien)
Telefax: Int. + 40/3010120
E-mail: jemmis@uohyd.ernet.in

[**] Diese Arbeit wurde vom Department of Science and Technology, Neu Delhi, unterstützt. K. T. G. dankt der University Grants Commission, Neu Delhi, für ein Senior Research Fellowship.