

- [18] R. U. Lemieux, K. B. Hendriks, R. V. Stick, K. James, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4056–4062.
- [19] Spuren des β -verknüpften Produkts konnten nach dem nächsten Schritt problemlos abgetrennt werden.
- [20] Dieser Baustein wurde immer frisch hergestellt, da bereits nach wenigen Tagen Lagerung (selbst bei -20°C) eine Wanderung der Chloracetatgruppe zur C3-Hydroxygruppe festgestellt wurde.
- [21] A. Mallet, J.-M. Mallet, P. Sinaÿ, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 2593–2608.
- [22] a) P. Konradsson, U. E. Udodong, B. Fraser-Reid, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4313–4316; b) G. H. Veeneman, S. H. van Leeuwen, J. H. van Boom, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1331–1334.
- [23] H. Lönn, *Carbohydr. Res.* **1985**, *139*, 105–113.
- [24] T. Ogawa, H. Yamamoto, *Carbohydr. Res.* **1985**, *137*, 79–88.
- [25] C. A. A. van Boeckel, T. Beetz, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 3775–3778.

Ein überraschender Festphaseneffekt: Entwicklung eines regenerierbaren, „spurlosen“ Linker-Systems für Festphasenreaktionen**

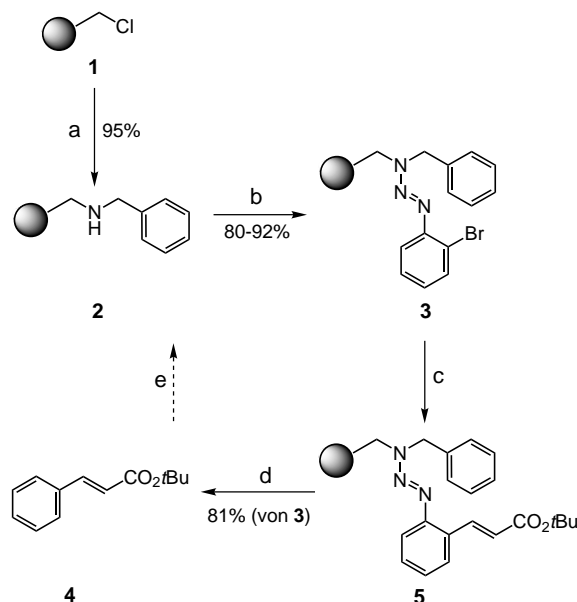
Stefan Bräse,* Dieter Enders, Johannes Köbberling und Frank Avemaria

Die Entwicklung des High-Throughput-Screening (HTS)-Verfahrens und die Nachfrage nach großen Substanzbibliotheken hat in letzter Zeit zu einer Reihe neuer Synthesestrategien geführt, die häufig als „Kombinatorische Chemie“ bezeichnet werden.^[1] Damit verbunden war eine Renaissance der Festphasensynthese. Während zunächst Substanzmischungen synthetisiert wurden, gewann in jüngster Zeit die parallele Festphasensynthese von Einzelsubstanzen wegen ihrer guten Automatisierbarkeit und der eindeutigen Testergebnisse beim HTS an Bedeutung. Die Strategien zum Aufbau organischer Verbindungen und deren Funktionalisierung sind dabei durch die Art der verwendeten Anbindung, des Linkers, begrenzt.^[2] Da die meisten Linker modifizierte, an einer Festphase immobilisierte Schutzgruppen sind, enthalten die von diesen abgespaltenen Verbindungen stets funktionelle Gruppen, die schon zu Beginn der Synthese im Molekül vorhanden sein müssen und nicht verändert werden können. Um diesen Nachteil zu vermeiden, muß der zu fixierende Synthesebaustein über eine solche Bindung an das Harz gekuppelt werden, so daß nach deren Spaltung am Zielmolekül nur eine C-H-Bindung, aber keine Funktionalität zurückbleibt (spurlose (traceless) Abspaltung). Dafür existieren bisher nur wenige und selten universelle Lösungen.^[3–5] Im Rahmen unserer Arbeiten zur Synthese funk-

tionalisierter Arene mit metallorganischen Methoden standen wir vor diesem Problem der Anbindung und spurlosen Abspaltung der Zielmoleküle. Die publizierten Strategien nach Ellman et al., Veber et al. sowie anderen^[3] mit den neuerdings käuflichen „Silyl-Linkern“ sind wegen der Länge der Synthese und der Empfindlichkeit des Linkers nur eingeschränkt verwendbar. Hier berichten wir über ein „Traceless-linker“-System ohne derartige Nachteile, das zudem wiederverwendbar ist.

Eine Möglichkeit, funktionalisierte Arene in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe umzuwandeln, besteht in der Reduktion von Diazoniumverbindungen. Da diese mit Aminen zu Triazenen^[6] reagieren, die sich unter milden sauren Bedingungen leicht in die Diazoniumverbindungen überführen lassen, erschien die Verwendung von Triazenen als Linker sehr aussichtsreich. Die Anbindung von Triazenen an die Festphase ist eine bisher selten angewendete Immobilisierungsmethode.^[7]

Käufliches Merrifield-Harz **1** (1% Divinylbenzol, 200–400 mesh, $0.72\text{ mmol g}^{-1}\text{ Cl}$) läßt sich glatt mit Benzylamin zu **2** (Schema 1) oder mit Piperazin zum entsprechenden Harz umsetzen (90–97%).^[8] Die nachfolgende Kupplung wurde



Schema 1. Synthese von **3** und Heck-Reaktion: a) BnNH_2 , DMF, 48 h , 60°C ; b) ArN_2^+ , THF, $0 \rightarrow 25^\circ\text{C}$; c) $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2t\text{Bu}$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, PPh_3 , NEt_3 , DMF, 24 h , 80°C , Ultraschall; d) HCl/THF oder $\text{H}_3\text{PO}_2/\text{Cl}_2\text{HCCO}_2\text{H}$; e) Regenerierung.

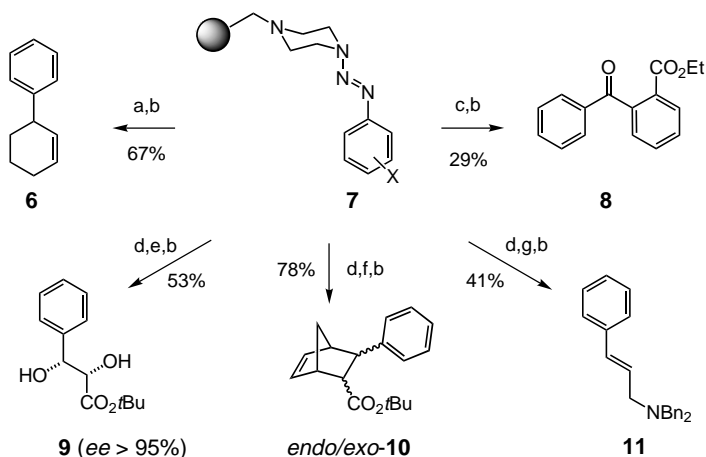
mit verschiedenen Diazoniumsalzen durchgeführt. Diese Salze wurden aus den primären aromatischen Aminen unter nichtwäßrigen Bedingungen ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, $t\text{BuONO}$) hergestellt. Um gute Ausbeuten ($>80\%$ Beladung) zu erzielen, erwies sich eine dreimalige Durchführung der Kupplung als zweckmäßig. Hierzu wurde das in THF gequollene Harz **2** oder das analoge Piperazin-Harz vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 1.0–1.5 Äquivalenten Diazoniumverbindung versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 15 min geschüttelt. Danach wurde das Harz zweimal mit THF/ Et_3N (2/1) gewaschen und ggf. in einer erneuten Kupplung eingesetzt.

[*] Dr. S. Bräse, Prof. Dr. D. Enders, Dipl.-Chem. J. Köbberling, F. Avemaria
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, D-52074 Aachen
Fax: (+49) 241-8888127
E-mail: Braese@oc.RWTH-Aachen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Preis an D.E., Sonderforschungsbereich 380 und Transferbereich 11) und vom Fonds der Chemischen Industrie (Liebig-Stipendium an S.B.) unterstützt. Wir danken den Firmen Degussa AG, BASF AG, Hoechst AG, Bayer AG und Wacker Chemie für Chemikalienspenden.

Die so erhaltenen Harze **3** und **7** sind luft- und hydrolysestabil^[9] und können längere Zeit ohne Verlust an Aktivität gelagert werden.

Die halogenierten Harze **3** und **7** wurden in Heck-Reaktionen^[10] mit verschiedenen Olefinen (Styrol, Acrylate, Dihydrofuran, Cyclohexen) umgesetzt (12–24 h). Die so erhaltenen funktionalisierten Harze (wie **5**) lieferten nach Abspaltung (siehe unten) die erwarteten Produkte wie **4** (Schema 1) und **6** (Schema 2) in ausreichenden bis guten Ausbeuten (42–81 %) und ausgezeichneten Reinheiten (> 90 %, NMR). Die



Schema 2. Reaktionen am Triazen-Harz **7** (X = p-I): a) Cyclohexen, Pd(OAc)₂, PPh₃, NEt₃, DMF, 24 h, 80 °C, Ultraschall; b) THF/konz. HCl (10/1), 5 min, 50 °C, Ultraschall; c) *n*BuLi (3 Äquiv.), –78 °C, 30 min, dann Phthalsäurediethylester, 25 °C; d) H₂C=CHCO₂tBu, Pd(OAc)₂, PPh₃, NEt₃, DMF, 24 h, 80 °C, Ultraschall; e) AD-Mixβ, Aceton/H₂O (10/1), Methansulfonamid, 72 h;^[12b] f) Cyclopentadien, 100 °C, 24 h; g) 1. DIBAL-H, CH₂Cl₂, –78 °C, 1 h; 2. Ac₂O, NEt₃, CH₂Cl₂; 3. [Pd(dba)₂], PPh₃, Bn₂NH, THF, 24 h. – DIBAL-H = Diisobutylaluminiumhydrid; dba = Dibenzylidenacetone.

festphasengebundenen Triazene sind thermostabil. Eine thermische Diels-Alder-Reaktion von polymergebundenen Zimtsäureestern mit Cyclopentadien verläuft bei 100 °C innerhalb von 24 h glatt^[11] und liefert nach Abspaltung die erwarteten *endo/exo*-Gemische von Cycloaddukten wie **10** (Schema 2). Bemerkenswert ist, daß aufgrund der leichten Abtrennbarkeit des Dienophils die Reaktion in reinem Cyclopentadien durchgeführt werden kann. Eine asymmetrische Funktionalisierung von polymergebundenen Zimtsäureestern gelingt glatt durch Dihydroxylierung^[12] und liefert nach der Abspaltung vom Harz Dihydroxyester wie **9** (53 %, 95 % ee). Ausgehend von **7** (X = p-I) erhält man nach Heck-Reaktion mit *tert*-Butylacrylat, DIBAL-H-Reduktion, Veresterung des Zimtalkohols mit Acetanhydrid, nachfolgender Pd-katalysierter allylischer Substitution^[13] mit Dibenzylamin und Abspaltung vom Harz das Allylamin **11** in befriedigender Ausbeute (41 %). Metall-Halogen-Austausch (*n*BuLi, –78 °C) mit **7** (X = p-I) liefert nach Reaktion mit Phthalsäurediethylester und Abspaltung vom Harz das Benzophenon **8** in 29 % nichtoptimierter Ausbeute.

Zur Abspaltung der funktionalisierten Arene vom Harz stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. Zur reduktiven Desaminierung wurden die Harze mit H₃PO₂^[14] in Dichlorsäure behandelt. Nach einer Reaktionszeit von 8 h wurden

die Produkte in befriedigenden Gesamtausbeuten erhalten. Auf der Suche nach einer effizienteren Abspaltungsmethode wurden parallel zu den Versuchen an der Festphase auch Untersuchungen mit löslichen Triazenen durchgeführt. Hierbei wurde ein überraschender Festphaseneffekt bemerkt. Während in Lösung Triazene durch Halogenwasserstoffsäuren sauber in die entsprechenden Halogenverbindungen umgewandelt werden, reagieren festphasengebundene Triazene mit HCl nur zu den Kohlenwasserstoffen.^[15] Die Verwendung von HCl in THF liefert bereits nach 5 min im Ultraschallbad die gewünschten Produkte in ausgezeichneter Reinheit; Nebenprodukte konnten nicht oder nur in Spuren (<5 %) nachgewiesen werden.^[16] Die Ausbeuten betragen dabei zwischen 29 und 81 %, ^[17] bezogen auf die Triazenharze **3** oder **7**. Säureempfindliche Gruppen wie *tert*-Butylester, sekundäre Hydroxygruppen oder Alkene sind unter diesen Bedingungen stabil. Die anfallenden Harze können mit geringem Verlust an Aktivität (<10 %) direkt zur erneuten Diazotierung verwendet werden. Da sich darüber hinaus die entstehenden Diazoniumsalze nach saurer Abspaltung vom Harz z. B. mit HBF₄ in unterschiedlich funktionalisierte Arene^[18] (Halogenarene,^[7, 19] Phenole,^[6b] Kreuzkupplungsprodukte)^[10] umwandeln lassen, stehen die Abspaltungsprodukte mit der neu erhaltenen Funktionalität für mögliche Folgereaktionen zur Verfügung.

Das Triazensystem fungiert als Linker, der sowohl spurlos als auch unter Einführung neuer Funktionalitäten abgespalten werden kann. Er zeichnet sich gegenüber den bestehenden Alternativen durch seine leichte Zugänglichkeit, Robustheit und Regenerierbarkeit aus. Die am Harz durchgeführten Reaktionen sind nur exemplarisch beschrieben; über die Anwendungsbreite für eine Vielzahl von organischen Reaktionen wird an anderer Stelle berichtet.

Eingegangen am 5. Mai 1998 [Z11818]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

Stichwörter: Arene • Asymmetrische Synthesen • C-C-Verknüpfungen • Festphasensynthesen • Triazene

- [1] a) E. M. Gordon, R. W. Barrett, W. J. Dower, S. P. Fodor, M. A. Gallop, *J. Med. Chem.* **1994**, 37, 1385–1401; b) L. A. Thompson, J. A. Ellman, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 555–600; c) J. S. Früchtel, G. Jung, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 19–46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 17–42; d) F. Balkenhohl, C. von dem Bussche-Hünnefeld, A. Lansky, C. Zechel, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2437–2487; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2288–2337; e) P. H. H. Hermkens, H. C. J. Ottenheijm, D. Rees, *Tetrahedron* **1997**, 53, 5643–5678; f) *Combinatorial Peptide and Nonpeptide Libraries* (Hrsg.: G. Jung), VCH, Weinheim, **1996**; g) *Combinatorial Chemistry* (Hrsg.: S. R. Wilson, A. W. Czarnik), Wiley-Interscience, New York, **1997**, zit. Lit.
- [2] B. J. Backes, J. A. Ellman, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1997**, 1, 86–93.
- [3] a) M. J. Plunkett, J. A. Ellman, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 6006–6007; b) M. J. Plunkett, J. A. Ellman, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 2885–2893; c) B. Chenera, J. A. Finkelstein, D. F. Veber, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11999–12000; d) T. L. Boehm, H. D. Showalter, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 6498–6499; e) A. Routledge, H. T. Stock, S. L. Flitsch, N. J. Turner, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 8237–8290; f) M. Schuster, N. Lucas, S. Blechert, *Chem. Commun.* **1997**, 823–824.
- [4] Eine Pd-katalysierte spurlose Abspaltung: S. Jin, D. P. Holub, D. J. Wustrow, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 3651.
- [5] a) „Traceless linker“ für Isochinoline: B. A. Lorschach, J. T. Bagdanoff, R. B. Miller, M. J. Kurth, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 2244–2250; b) Linker

- für Amine: X. Ouyang, R. W. Armstrong, M. M. Murphy, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1027–1032; c) photolabiler Benzylsulfid-Linker: F. W. Forman, I. Sucholeiki, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 523–528; d) „traceless linker“ für Carbonsäuren: P. Garibay, J. Nielsen, T. Hoeg-Jensen, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2207–2210; e) P. Conti, D. Demont, J. Cals, H. C. J. Ottenheijm, D. Lesen, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2915–2918; f) C. R. Johnson, B. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 9253–9256; g) Sulfone als Linker: L. M. Gayo, M. J. Suto, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 211–214; h) „spurloser“ aliphatischer C-H-Linker: X. Zhao, K. W. Jung, K. D. Janda, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 977–980; X. Zhao, K. W. Jung, K. D. Janda, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6645–6652; K. W. Jung, X. Zhao, K. D. Janda, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6491–6494; i) weitere Linker: I. Hughes, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7595–7598; j) R. Brown, D. C. Rees, Z. Rankovic, J. R. Morphy, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3288–3295; k) X. Zhao, K. D. Janda, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5437–5440; l) S. W. Kim, S. Y. Ahn, J. S. Koh, J. H. Lee, S. R. Ro, H. Y. Cho, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4603–4606; m) A. K. Szardenings, T. Burkoth, H. H. Lu, D. W. Tien, D. A. Campbell, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 6573–6593; n) M. R. Gowravaram, M. A. Gallop, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6973–6976; o) A. D. Piscopio, J. F. Miller, K. Koch, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7143–7146; p) F. E. K. Kroll, R. Morphy, D. Rees, D. Gani, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8573–8576; q) Abspaltung durch Metathese: J. U. Peters, S. Blechert, *Synlett* **1997**, 348–350; r) ein enzymlabiler Linker: B. Sauerbrei, V. Jungmann, H. Waldmann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1187–1190; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1143–1146.
- [6] a) A. Engel, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4th ed. 1952–, Vol. E16a, **1990**, S. 1182–1226; b) K. C. Nicolaou, C. N. C. Boddy, S. Natarajan, T.-Y. Yue, H. Li, S. Bräse, J. M. Ramanjulu, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3412–3422, zit. Lit.; c) S. Bräse, J. Köbberling, D. Enders, R. Lazny, J. Poplawski, *Tetrahedron Lett.*, eingereicht; d) S. Bräse, J. Köbberling, D. Enders, M. Wang, R. Lazny, *Tetrahedron Lett.*, eingereicht.
- [7] a) P. J. Das, S. Khound, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 9107–9112; b) J. C. Nelson, J. K. Young, J. S. Moore, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8160–8168.
- [8] Die modifizierten Harze wurden durch C,H,N-Analysen charakterisiert.
- [9] Die hergestellten Harze sind mit Ausnahme der iodhaltigen auch lichtbeständig.
- [10] S. Bräse, A. de Meijere in *Metal-catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**, S. 99–167, zit. Lit.
- [11] a) Für Beispiele an fester Phase: V. Yedida, C. C. Leznoff, *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 1144–1150; b) L. F. Tietze, T. Hippe, A. Steinmetz, *Synlett* **1996**, 1043–1044; c) thermische Diels-Alder-Reaktionen mit Zimtsäurederivaten benötigen in der Regel höhere Temperaturen.
- [12] a) H. C. Kolb, M. S. VanNieuwenhze, K. B. Sharpless, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2483–2547; b) H. Han, K. D. Janda, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1835–1837; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1731–1733.
- [13] L. F. Tietze, T. Hippe, A. Steinmetz, *Chem. Commun.* **1998**, 793–794, zit. Lit.
- [14] a) N. Kornblum, *Org. React.* **1944**, *2*, 262; b) N. Kornblum, A. E. Kelly, G. D. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3074–3076, zit. Lit.
- [15] Derartige Effekte, in denen sich Reaktionen an der Festphase und in Lösung unterscheiden, sind bereits beschrieben worden.^[1] Dementsprechend sind Ergebnisse zwischen beiden Systemen nicht zwingend übertragbar. Im vorliegenden Fall findet vermutlich eine Meerwein-Reduktion des intermediär zurückgebildeten Diazoniumsalzes statt, wobei das Harz diesen radikalischen Mechanismus gegenüber ionischen Alternativen zu begünstigen scheint.
- [16] Bei längerer Reaktionszeit (>10 min) oder höherer Temperatur (>50 °C) entstehen Lösungsmittelpolymere (Polyether), die durch Festphasenextraktion leicht abgetrennt werden können. Bekannte Verbindungen wurden durch Vergleich der spektroskopischen Daten und durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert. Alle neuen Verbindungen weisen passende spektroskopische Daten (IR, MS, NMR) auf.
- [17] Die Reinheit der Produkte ist sehr gut reproduzierbar. Bei unzureichender Ausbeute führt eine nochmalige Abspaltung zu weiterem Produkt.
- [18] S. Bräse, D. Enders, J. Köbberling, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [19] N. Satyamurthy, J. R. Barrio, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4394–4396.

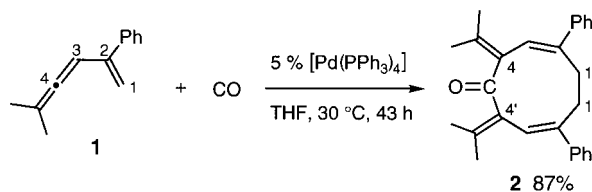
Einstufiger Aufbau neungliedriger Kohlenstoffringe durch eine neue [4+4+1]-Cycloaddition**

Masahiro Murakami,* Kenichiro Itami und Yoshihiko Ito*

An Kohlenstoffringen mittlerer Größe (d. h. mit acht bis elf Ringatomen) besteht großes Interesse, denn sie sind häufig wichtige Strukturelemente von Verbindungen mit interessanten biologischen Eigenschaften. Im Hinblick auf ihre Synthese ist der Aufbau mittelgroßer Ringsysteme aber aufgrund des ungünstigen Entropieterms sowie der Energiebarrieren erschwert, die von der Winkelspannung, der Pitzer-Spannung und den transanularen Wechselwirkungen herrühren.^[1, 2] Vor allem für die Herstellung neungliedriger Kohlenstoffringe gibt es nur wenige Synthesemethoden,^[3] weshalb deren Entwicklung eine große Herausforderung der Organischen Chemie bleibt.

Vinylallen ist eine vielseitige Quelle für C₄-Einheiten in metallkatalysierten [4+1]-^[4] und [4+2]-Cycloadditionsreaktionen.^[5] Wir gingen davon aus, daß ein Metallkatalysator mit der Fähigkeit, gleichzeitig mehrere Vinylallen-Moleküle zu koordinieren, es ermöglichen sollte, zwei oder mehr Vinylallen-Einheiten simultan in ein Molekülgerüst einzubauen. Wir berichten hier über eine Palladium-katalysierte [4+4+1]-Cycloaddition, die einen neuen Zugang zur Synthese von neungliedrigen Kohlenstoffringen ermöglicht. Unseres Wissens ist dies das erste Beispiel einer [4+4+1]-Cycloaddition.^[6] Obwohl unsere Methode momentan noch auf ein bestimmtes Substitutionsmuster des Substrats angewiesen ist, glauben wir, daß diese neue Reaktion zu einer nützlichen Strategie zum Aufbau neungliedriger Kohlenstoffringe führen wird.

Eine Lösung von Vinylallen **1** in THF wurde bei 30 °C in einer Kohlenmonoxid-Atmosphäre in Gegenwart von 5 Mol-% eines Palladium(0)-Katalysators gerührt. Nach 43 h war das gesamte Vinylallen unter Bildung eines einzigen Produkts verbraucht. Aus spektroskopischen Daten schlossen wir, daß es sich bei diesem Produkt um das neungliedrige Keton **2** handelt (Schema 1). Die cyclische Verbindung **2**, die in 87 % Ausbeute isoliert wurde, setzt sich aus zwei Mole-



Schema 1. Palladium-katalysierte [4+4+1]-Cycloaddition von **1** und Kohlenmonoxid.

[*] Prof. M. Murakami, Prof. Y. Ito, Dr. K. Itami
Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry
Kyoto University, Yoshida, Kyoto 606-8501 (Japan)
Fax: (+81) 75-753-5668
E-mail: murakami@sbchem.kyoto-u.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde von Monbusho (Grant-in-aid for Scientific Research on Priority Areas, Nr. 283: Innovative Synthetic Reactions) gefördert. K.I. dankt der japanischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaft für ein Doktorandenstipendium.