

von hydratisiertem Natriumvermiculit<sup>[10]</sup>. Die Ähnlichkeit ist bemerkenswert. Beide Strukturen bestehen aus Schichten kovalenten Materials, zwischen denen sich hydratisierte Kationen befinden. Wenn man die Sulfonatgruppen als Teil der hydratisierten Schicht betrachtet, kommt man zu ähnlichen Schichtabständen: Die hydratisierte Schicht ist im Calixaren/Wasser-Stammsystem ( $2 \cdot 5 \text{ Na}^+ \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ ) 8.3, im Calixaren/Wasser/Aceton-System ( $2 \cdot 5 \text{ Na}^+ \cdot 8 \text{ H}_2\text{O} \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ ) 8.4 und im Tonmineral Natriumvermiculit 9.4 Å stark<sup>[10]</sup>. Die Summe der Abstände zwischen den beiden Schichten in den hier beschriebenen Calixarenen liegt bei 13.7 Å. Dies ist vergleichbar mit den Abständen von 15.0 Å in Natriumvermiculit und 14.4–15.6 Å im Smectit<sup>[11]</sup>.

Wie bei den Tonmineralien sind auch bei  $2 \cdot 5 \text{ Na}^+$  die Natrium-Ionen austauschbar. Die Strukturen der  $\text{K}^+$ -,  $\text{Rb}^+$ -,  $\text{Cs}^+$ <sup>[12]</sup> und  $\text{NH}_4^+$ -Analoga konnten ebenfalls gesichert werden<sup>[13]</sup>. Beim  $\text{NH}_4^+$ -Derivat wird Wasser gegen Ammonium-Ionen ausgetauscht, eine Eigenschaft, die auch bei Tonmineralien beobachtet wurde<sup>[14]</sup>.

Zusammenfassend ergibt sich, daß die Natrium-cali[4]arensulfonat-Komplexe mit Wasser oder Wasser/Aceton das strukturelle Verhalten von Tonmineralien gut nachahmen. Jedoch haben die Calixarene den Vorteil eines großen- und polaritätsselektiven Hohlraums, der durch

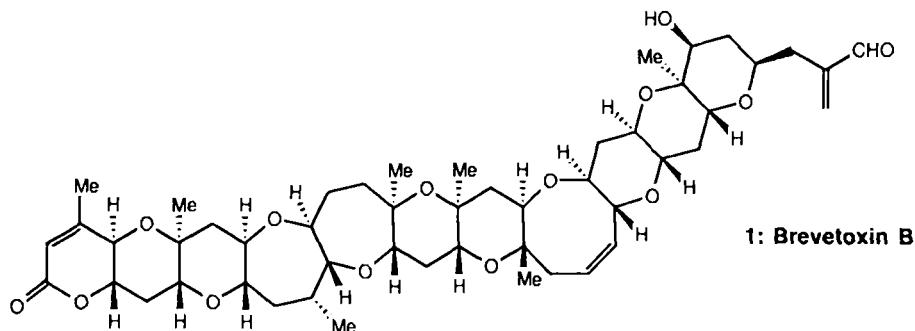
thygruppen in der Nähe der aromatischen Ringe gut abgeschirmt werden. Beim Verhältnis 1:1 tritt das Signal bei  $\delta = 1.0$  und beim Verhältnis 1:4 bei  $\delta = 2.05$  auf; das ist der Wert für unkomplexiertes **2**. Die NMR-Experimente wurden bei 19°C in  $\text{D}_2\text{O}$  mit einem Nicolet NT 200 durchgeführt.

- [10] P. G. Slade, R. A. Stone, E. W. Radoslovich, *Clays Clay Miner.* 33 (1985) 51.
- [11] S. W. Bailey in G. W. Brindley, G. Brown (Hrsg.): *Crystal Structures of Clay Minerals and their Identification*. Monographie 6 der Mineralogical Society, London 1980, S. 1–123.
- [12] J. L. Atwood, A. W. Coleman, S. G. Bott, *J. Inclusion Phenom.*, im Druck.
- [13] S. G. Bott, A. W. Coleman, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 610.
- [14] B. Mason, L. G. Berry: *Elements of Mineralogy*. Freeman, San Francisco 1968.
- [15] Weitere Einzelheiten der Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Ein photolytischer Zugang zu Oxepansystemen\*\*

Von K. C. Nicolaou\*, C.-K. Hwang und D. A. Nugiel

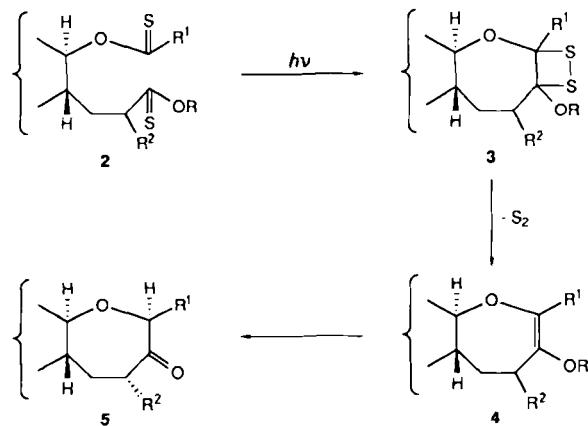
Das Oxepan-Ringgerüst erweist sich zunehmend als weitverbreitetes Strukturelement von Naturstoffen, insbesondere jener marinen Ursprungs<sup>[1]</sup>. Als Teil unseres Programms zur Totalsynthese von Brevetoxin B **1**<sup>[2]</sup> und im



die korbatige Anordnung der vier Arengruppen zustande kommt. Vorteilhaft ist auch die Leichtigkeit chemischer Modifizierungen des Calixarenfragments.

Eingegangen am 12. April,  
veränderte Fassung am 7. Juli 1988 [Z 2700]

Bestreben, allgemeine und milde Methoden für den Aufbau von Oxepanen<sup>[3]</sup> zu entwickeln, entwarfen wir die in Schema 1 gezeigte Strategie als möglichen Weg zu diesen



Schema 1. Allgemeine Strategie zur Synthese von Oxepanen durch photolytische Cyclisierung von Dithionestern.

[\*] Prof. Dr. K. C. Nicolaou, C.-K. Hwang, D. A. Nugiel  
Department of Chemistry, University of Pennsylvania  
Philadelphia, PA 19104 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health, der National Science Foundation und von Merck-Sharp-Dohme (USA) gefördert.

Tabelle 1. Synthese von Didehydrooxepanen 4 und Oxepanen 5 aus Dithionestern 2.

Nr.	2	4	Ausb. [%] [a]	5	Ausb. [%]
1			66		95
2			63		81
3			63		80
4			60		85
5			62		94
6			75		75
7			72		95
8			72		88

[a] Bezogen auf umgesetztes Edukt 2. Es wurden zurückgewonnen: 2a: 42%; 2b: 43%; 2c: 43%; 2d: 44%; 2e: 50%; 2f: 35%; 2g: 37%; 2h: 37%.

Systemen, der auch für das obengenannte Ziel von Nutzen sein könnte. Nach dieser Strategie sollte sich aus dem Dithionester 2 unter photolytischen Bedingungen via Diradikalbildung das 1,2-Dithietansystem 3 erzeugen lassen<sup>[4]</sup>. Die Abspaltung von Dischwertel sollte dann zum Olefin 4 führen, das bei anschließender regioselektiver Hydrolyse das hochfunktionalisierte Oxepan 5 ergeben müßte.

Wie Tabelle 1 zeigt, erwies sich diese Idee als erfolgreich, da sie einen leichten Zugang zu einer Vielzahl von Didehydrooxepanen 4 und Oxepanen 5 des in Brevetoxin B 1 vorliegenden Typs ermöglichte. So lieferte der Dithionester 2a<sup>[5]</sup> (Tabelle 1, Nr. 1, Gemisch von Methylepimeren) bei der Photolyse in Toluollösung (Hanovia-UV-Lampe, 70°C, 2 h), vermutlich über das entsprechende 1,2-Dithietan 3<sup>[4]</sup>, das Didehydrooxepan 4a<sup>[6]</sup> (Gemisch von Methylepimeren, ca. 1:1, 66% Ausbeute bezogen auf 42% zurückgewonnenes 2a). Die regioselektive Enolatherspaltung und Tautomerisierung von 4a wurde durch Behandlung mit Fluorid (*n*Bu<sub>4</sub>NF, THF, 45°C, 8 h) induziert und ergab das Oxepan 5a als einziges Isomer<sup>[7]</sup> (95%). Dieser vorläufige Strukturvorschlag basiert auf NOE-Studien, Molecular Modeling und MM2-Berechnungen<sup>[8]</sup>. Anscheinend führt die Epimerisierung unter den Reaktionsbedingungen (basisch) zum thermodynamisch stabilsten Produkt. Die regioselektive Umwandlung 4 → 5 gelang auch

mit anderen Gruppen R, z. B. mit CH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub> (Tabelle 1, Nr. 2, Abspaltung mit Zn/AcOH) oder Me (Tabelle 1, Nr. 3, Abspaltung mit H<sub>2</sub>O/HCl). In beiden Fällen 2 und 3 entstand 5a jedoch als Epimerengemisch (ca. 1:1), das sich durch basische Behandlung (NaH, THF, 12 h, 95%) in ein einziges Produkt umwandeln ließ, das gleiche, das auch aus 4a erhalten wurde. Im folgenden sei die photoinduzierte Cyclisierung 2 → 3 kurz kommentiert.

- Studien mit acyclischen Vorstufen scheinen nahezulegen, daß die Substrate 2 bereits Ringe enthalten müssen.
- Bei erhöhten Temperaturen verläuft die Photolyse sauberer und mit höheren Ausbeuten; dies legt nahe, daß Wärmeenergie notwendig sein könnte, damit sich die passende Konformation für die Verknüpfung einstellen kann.
- Einige der vermuteten 1,2-Dithietane 3<sup>[4a]</sup> wurden durch Dünnschichtchromatographie (Gelbfärbung) nachgewiesen; an ihrer Isolierung wird derzeit gearbeitet.

Wir bemühen uns, diese Technik zur Totalsynthese von Brevetoxin B 1 heranzuziehen.

## Arbeitsvorschrift

**4a:** 390 mg (1.0 mmol) **2a** wurden in 200 mL wasserfreiem Toluol 2 h bei 70°C photolysiert (Hanovia-UV-Lampe, 450 W). Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum und Chromatographieren des Rückstands (Kieselgel, 10% Ether in Petrolether) erhielt man 104 mg **4a** (66% bezogen auf umgesetztes Edukt) und 163 mg zurückgewonnenes Edukt **2a** (42%). **4a:** Öl,  $R_F$  = 0.33 (Kieselgel, 10% Ether in Petrolether); IR (rein):  $\bar{\nu}_{max}$  = 1660  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.85 (m, 1 H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ , äquatorial), 3.60 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 3.30 (m, 1 H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 3.15 (m, 1 H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ , axial), 3.02 (m, 1 H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 2.75, 2.52 (2 x m, 2 x 0.5 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.30–1.40 (m, 10 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.25, 1.12 (2 x d,  $J$  = 7.4 Hz, 2 x 1.5 H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 1.0 (m, 3 H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 0.88 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{-SiMe}_3$ ), 0.0 (s, 9 H,  $\text{SiMe}_3$ ); HRMS:  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{Si}$ ,  $M^+$  ber. 326.2285, gef. 326.2284.

**5a:** 326 mg (1.0 mmol) **4a** wurden in 5 mL wasserfreiem THF unter Argon bei Raumtemperatur mit 1.2 mL (1.2 mmol, 1.0 M Lösung in THF)  $n\text{Bu}_4\text{NF}$  versetzt und anschließend 8 h bei 45°C gerührt. Entfernen des Lösungsmittels und nachfolgende Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, 20% Ether in Petrolether) ergaben 215 mg **5a** (95%). **5a:** Öl;  $R_F$  = 0.30 (Kieselgel, 20% Ether in Petrolether); IR (rein):  $\bar{\nu}_{max}$  = 2940, 2880, 1720 (s, Keton), 1475, 1160, 1000, 955  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ):  $\delta$  = 3.90 (dd,  $J$  = 9.4, 3.6 Hz, 1 H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 3.70 (m, 1 H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ , äquatorial), 3.25 (m, 1 H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 3.20 (m, 1 H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ , axial), 3.01 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.80 (m, 1 H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 2.05–1.45 (m, 10 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.22 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 3 H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 1.05 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 3 H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 217.60 ( $\text{C=O}$ ), 86.95, 80.82, 80.47, 67.52, 38.79, 37.72, 35.17, 30.92, 25.66, 12.65, 16.33, 13.68; HRMS:  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$ ,  $M^+$  ber. 226.1569, gef. 226.1567.

Eingegangen am 7. Juni 1988 [Z 2808]

- [1] Neuere, ausgezeichnete Übersichten: D. J. Faulkner, *Nat. Prod. Rep.* 3 (1986) 1; 1 (1984) 251.
- [2] Y. Y. Lin, M. Risk, M. S. Ray, J. Clardy, J. Golik, J. C. James, K. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6773.
- [3] Beispiele für Oxepansynthesen: a) K. C. Nicolaou, D. G. McGarry, P. K. Somers, C. A. Veale, G. T. Furst, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2504; b) L. Coppi, A. Ricci, M. Taddei, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 911; c) R. Whitby, C. Yeates, P. Kocienski, G. Costello, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 429; d) W. T. Brady, Y. F. Giang, L. Weng, M. M. Dad, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 2216; e) L. E. Overman, T. A. Blumenkopf, A. Castaneda, A. S. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3516; f) L. E. Overman, A. Castaneda, T. A. Blumenkopf, *ibid.* 108 (1986) 1303; g) P. A. Bartlett, P. C. Ting, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 2230; h) A. P. Koziowski, A. K. Ghosh, *ibid.* 50 (1985) 3017; i) C. N. Barry, S. A. Evans, Jr., *ibid.* 46 (1981) 3361; j) K. C. Nicolaou, D. A. Claremon, W. E. Barnette, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6611; k) W. H. Rastetter, *ibid.* 98 (1976) 6350.
- [4] Präzedenzfälle solcher Verknüpfungen: a) K. C. Nicolaou, C.-K. Hwang, M. E. Duggan, P. J. Carroll, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3801; b) R. Jahn, V. Schmidt, *Chem. Ber.* 108 (1975) 630; c) N. Ishibe, M. Odani, K. Teramura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1970, 371.
- [5] Dieser und die anderen in Tabelle 1 aufgeführten Dithionester **2** wurden durch Schwenelung der entsprechenden Diester mit dem Lawesson-Reagens synthetisiert.
- [6] Alle neuen Verbindungen zeigten zufriedenstellende Spektren und korrekte Massendaten.
- [7] Ausgewählte Daten einiger Oxepane **5**: **5b:**  $R_F$  = 0.30 (Kieselgel, 30% Ether in Petrolether); IR (rein):  $\bar{\nu}_{max}$  = 1718 ( $\text{C=O}$ )  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.83 (m, 1 H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ , äquatorial), 3.79 (dd,  $J$  = 9.6, 3.4 Hz, 1 H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 3.30 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 2.90 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C(O)}$ ), 2.35–1.50 (m, 11 H,  $\text{CH}_3$ ), 0.90 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 3 H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ). – **5c:**  $R_F$  = 0.30 (Kieselgel, Ether); IR (rein):  $\bar{\nu}_{max}$  = 1715 ( $\text{C=O}$ )  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.84 (dd,  $J$  = 9.2, 3.5 Hz, 1 H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 3.80 (m, 1 H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ , äquatorial), 3.55 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 3.42 (dd,  $J$  = 8.0, 3.2 Hz, 1 H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 3.05 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.85 (m, 1 H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 2.10–1.30 (m, 14 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.15 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.05 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 3 H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ). – **5d:**  $R_F$  = 0.5 (Kieselgel, 30%  $\text{EtOAc}$  in Benzol); IR (rein):  $\bar{\nu}_{max}$  = 1712 ( $\text{C=O}$ )  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.82 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 3.60–3.00 (m, 7 H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ,  $\text{CH}$ ), 3.48, 3.42 (s, je 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.35–1.50 (m, 10 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.20 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.05 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 3 H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 0.90 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 3 H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ). – **5e:**  $R_F$  = 0.25 (Kieselgel, 60% Ether in Petrolether); IR (rein):  $\bar{\nu}_{max}$  = 1725 ( $\text{C=O}$ )  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.50–7.20 (m, 5 H, aromatisch), 4.50 (s, 2 H, benzylisch), 3.75 (dd,  $J$  = 9.4, 3.7 Hz, 1 H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 3.55–2.70 (m, 9 H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 3.40, 3.35 (s, je 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.35–1.40 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.15 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ). – **5f:**  $R_F$  = 0.60 (Kieselgel, Ether); IR (rein):  $\bar{\nu}_{max}$  = 1716 ( $\text{C=O}$ )  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.62, 4.52 (d,  $J$  = 11.5 Hz, je 1 H, benzylisch), 4.54, 4.38 (d,  $J$  = 12.0 Hz, 2 H, benzylisch), 3.80 (m, 1 H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 3.70–3.00 (m, 11 H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ,  $\text{CH}$ ), 2.30–1.50 (m, 14 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.15 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.09 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.05 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 3 H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 216.96, 138.04, 137.92, 128.37, 128.30, 128.30, 128.27, 127.77, 127.77, 127.73, 127.73, 127.47, 87.73, 81.40, 77.97, 77.74, 75.97, 73.38, 73.11, 72.56, 72.36, 71.6, 71.03, 69.66, 60.54, 44.62, 38.54, 37.96, 34.06, 30.22, 29.66, 27.64, 26.51, 24.08, 16.36, 15.27.

[8] Sättigen des Signals von  $\text{H}_a$  (Struktur **5a**, Tabelle 1) erzeugt 17% NOE, was auf eine *syn*-Beziehung von  $\text{H}_a$  und  $\text{H}_b$  hinweist. Molekülmodelle von **5a** deuten auf eine pseudoäquatoriale Position für die Methylgruppe hin, wie in **5a** dargestellt (eher als auf die entgegengesetzte Stereochemie, die die Methylgruppe in eine pseudoaxiale Orientierung zwingt); MM2-Berechnungen der Energien (MacroModel) ergeben 40.05  $\text{kJ mol}^{-1}$  für **5a** und 42.99  $\text{kJ mol}^{-1}$  für das Diastereomer. Diese Werte weisen ebenfalls auf die angegebene Stereochemie hin.

## $\text{Cs}_2\text{Bi}_{10}\text{Ca}_6\text{Cl}_{12}\text{O}_{16}$ : Ein neuer, vom Bismutoxidchlorid abgeleiteter Katalysatortyp zur selektiven Oxidation\*\*

Von Kenneth D. M. Harris, Wataru Ueda,  
John M. Thomas\* und Gallienus W. Smith

Durch zwölfstündiges Erhitzen einer 1:1:1:2-Mischung aus  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BiOCl}$ ,  $\text{CsCl}$  und  $\text{CaCl}_2$  im offenen Aluminiumoxid- oder Platintiegel auf 1073 K entsteht die erste Verbindung eines neuen Typs. Das überwiegend kristalline Produkt enthält Einkristalle, die sich zur Strukturaufklärung mit konventionellen Röntgenbeugungstechniken eignen. Das Produkt (mit der idealisierten Summenformel  $\text{Cs}_2\text{Bi}_{10}\text{Ca}_6\text{Cl}_{12}\text{O}_{16}$ ) erweist sich als günstiger Katalysator für die selektive Oxidation von Methan mit  $\text{O}_2$  ( $\text{CH}_4:\text{O}_2$  = 2:1, Partialdruck von  $\text{CH}_4$  20 kPa, mit  $\text{N}_2$  auf Atmosphärendruck eingestellt, gesamte Fließgeschwindigkeit 50  $\text{mL min}^{-1}$ , Temperaturbereich 873 bis 1023 K). Ein typischer Versuch bei 994 K führt zu 21.3% Umsatz von  $\text{CH}_4$  und 46.3% Umsatz von  $\text{O}_2$  und folgender Produktverteilung:  $\text{C}_2\text{H}_4$  39.5,  $\text{C}_2\text{H}_6$  11.6;  $\text{C}_3$ - und  $\text{C}_4$ -Verbindungen 3.5 bzw. 3.9,  $\text{CO}$  7.6,  $\text{CO}_2$  25.0%;  $\text{C}_2\text{H}_4:\text{C}_2\text{H}_6$  = 3.4:1. Nähere Einzelheiten zum Verhalten dieses Katalysators und ähnlicher Materialien werden an anderer Stelle beschrieben<sup>[1]</sup>.

Wie bei anderen<sup>[1]</sup> kompliziert geschichteten Oxidhalogeniden, die sich von der Sillen-Struktur<sup>[2]</sup> ableiten oder mit ihr verwandt sind (z. B.  $\text{NaBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$  und  $\text{Ca}_{1.25}\text{Bi}_{1.5}\text{O}_2\text{Cl}_3$ ), ist der Mechanismus der selektiven katalytischen Oxidation ungeklärt; wahrscheinlich sind Methylradikale beteiligt<sup>[3–5]</sup>.

$\text{Cs}_2\text{Bi}_{10}\text{Ca}_6\text{Cl}_{12}\text{O}_{16}$  hat eine neuartige Struktur<sup>[6]</sup> (Abb. 1, Tabelle 1) mit interessanten Merkmalen. So enthält es etwa eine Schicht, die für sich genommen einer Schicht in  $\text{CsCl}$  ähnelt; wie erwartet ist das Alkalimetall-Ion achtfach koordiniert. Innerhalb dieser Schicht gibt es aber zwei unterschiedliche Lagen für die Cs-Atome (Cs1 und Cs2), die beide mit Besetzungsdichten von 0.78 bzw. 0.21 nur unvollständig belegt sind. Die Nachbarschichten dieser Schicht bestehen aus modifiziertem  $\text{BiOCl}$ , in welchem  $\text{Bi}^{3+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  gleiche Positionen besetzen (hier als M-Lagen bezeichnet). Bei der Strukturverfeinerung wurde das Verhältnis von  $\text{Bi}^{3+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  auf diesen Lagen im Rahmen der Bedingung variiert, daß die Gesamtbesetzung jeder M-

[\*] Prof. Dr. J. M. Thomas, K. D. M. Harris [\*], Dr. W. Ueda [\*\*]  
Davy Faraday Research Laboratory, The Royal Institution  
21, Albemarle Street, London W1X 4BS (Großbritannien)  
Dr. G. W. Smith  
1, West Farm Avenue, Ashtead, Surrey KT21 2LD (Großbritannien)

[+] Weitere Adresse: Department of Physical Chemistry,  
University of Cambridge  
Lensfield Road, Cambridge CB2 1EP (Großbritannien)

[\*\*] Ständige Adresse: Tokyo Institute of Technology  
4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 227 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council, vom Ramsay Memorial Trust (Japanese Ramsay Fellowship für W. U.) und von der BP (Stipendium für K. D. M. H.) gefördert.