

von hydratisiertem Natriumvermiculit^[10]. 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^[10]. 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^[11].

Wie bei den Tonmineralien sind auch bei $2 \cdot 5 \text{ Na}^+$ die Natrium-Ionen austauschbar. Die Strukturen der K^+ , Rb^+ , Cs^+ ^[12] und NH_4^+ -Analoge konnten ebenfalls gesichert werden^[13]. Beim NH_4^+ -Derivat wird Wasser gegen Ammonium-Ionen ausgetauscht, eine Eigenschaft, die auch bei Tonmineralien beobachtet wurde^[14].

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

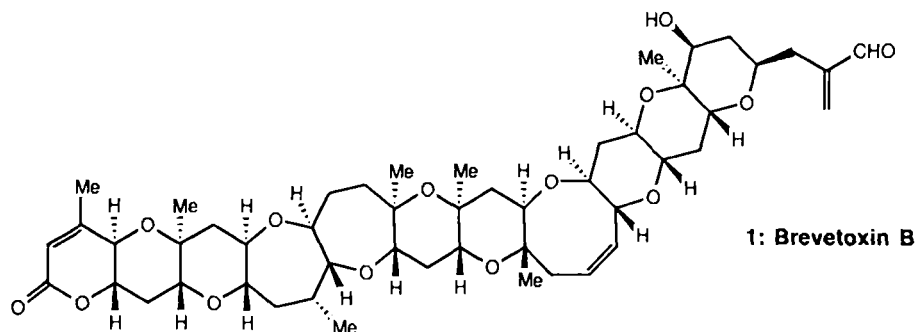
thylgruppen in der Nähe der aromatischen Ringe gut abgeschirmt werden. Beim Verhältnis 1 : 1 tritt das Signal bei $\delta = 1.0$ und beim Verhältnis 1 : 4 bei $\delta = 2.05$ auf; das ist der Wert für unkomplexiertes 2. Die NMR-Experimente wurden bei 19°C in D_2O mit einem Nicolet NT 200 durchgeführt.

- [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^[1]. Als Teil unseres Programms zur Totalsynthese von Brevetoxin B 1^[2] und im

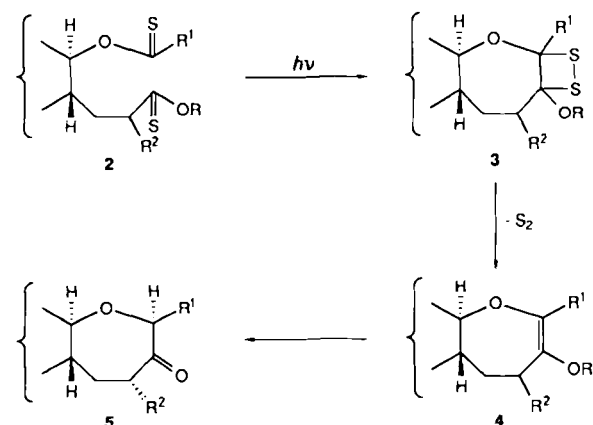


die korbartige Anordnung der vier Arengruppen zustandekommt. Vorteilhaft ist auch die Leichtigkeit chemischer Modifizierungen des Calixarenfragments.

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

- [1] C. D. Gutsche, *Top. Curr. Chem.* 123 (1985) 1.
 [2] S. G. Bott, A. W. Coleman, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1709.
 [3] S. G. Bott, A. W. Coleman, J. L. Atwood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 610.
 [4] S. Shinkai, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 1523.
 [5] $2 \cdot 5 \text{ Na}^+ \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$: Das Calix[4]aren 1, $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$, wurde 3 h bei 60°C mit H_2SO_4 umgesetzt. Anschließend wurde mit BaCO_3 neutralisiert und durch Zugabe von Na_2CO_3 auf pH 9 gebracht. Große, farblose Kristalle von $2 \cdot 5 \text{ Na}^+ \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ wurden durch langsames Abdampfen der Lösung erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P1 mit $a = 10.998(6)$, $b = 13.582(5)$, $c = 14.472(5)$ Å, $\alpha = 74.01(3)$, $\beta = 89.09(4)$, $\gamma = 86.50(4)^\circ$, $Z = 2$. Die Verfeinerung, basierend auf 4727 beobachteten Reflexen, führte zu einem konventionellen R-Wert von 0.050 [15].
 [6] S. J. Singer, G. L. Nichelsen, *Science (Washington)* 175 (1972) 720.
 [7] S. Shinkai, T. Mori, T. Tsubaki, T. Sone, O. Manobe, *Chem. Lett.* 1986, 1351.
 [8] $2 \cdot 5 \text{ Na}^+ \cdot 8 \text{ H}_2\text{O} \cdot \text{Me}_2\text{CO}$: Farblose Kristalle wurden durch Umkristallisation von $2 \cdot 5 \text{ Na}^+ \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ aus Aceton/Wasser erzeugt. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a = 11.051(4)$, $b = 14.157(4)$, $c = 27.162(7)$ Å, $\beta = 97.47(3)^\circ$, $Z = 4$. Die Verfeinerung, basierend auf 4724 beobachteten Reflexen, führte zu $R = 0.054$ [15].
 [9] Die Acetonmoleküle sind, wie ^1H -NMR-spektroskopisch gezeigt werden konnte, in der Tat in wäßriger Lösung durch die Calixarene 2 komplexiert. Beim Verhältnis 2 : Aceton = 2 : 1 findet man die Aceton-Methylresonanz als breites Singulett bei $\delta = 0.7$ –0.8. Dies beweist, daß die Me-

Bestreben, allgemeine und milde Methoden für den Aufbau von Oxepanen^[3] 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	2a : R = CH ₂ CH ₂ SiMe ₃ , R ¹ = Me	4a : R = CH ₂ CH ₂ SiMe ₃ , R ¹ = Me	66	5a : R ¹ = Me	95
2	2b : R = CH ₂ CCl ₃ , R ¹ = Me	4b : R = CH ₂ CCl ₃ , R ¹ = Me	63		81
3	2c : R = R ¹ = Me	4c : R = R ¹ = Me	63		80
4	2d : R = Me, R ¹ = H	4d : R = Me, R ¹ = H	60	5b : R ¹ = H	85
5			62		94
6	2f : R = Me, R ¹ = CH ₂ CH ₂ CH ₃ , R ² = Me	4f : R = Me, R ¹ = CH ₂ CH ₂ CH ₃ , R ² = Me	75	5d : R ¹ = CH ₂ CH ₂ CH ₃ , R ² = Me	75
7	2g : R = CH ₂ CH ₂ SiMe ₃ , R ¹ = (CH ₂) ₄ OCH ₂ Ph, R ² = H	4g : R = CH ₂ CH ₂ SiMe ₃ , R ¹ = (CH ₂) ₄ OCH ₂ Ph, R ² = H	72	5e : R ¹ = (CH ₂) ₄ OCH ₂ Ph, R ² = H	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^[4]. Die Abspaltung von Dischwefel 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**^[5] (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**^[4], das Didehydrooxepan **4a**^[6] (Gemisch von Methylepimeren, ca. 1 : 1, 66% Ausbeute bezogen auf 42% zurückgewonnenes **2a**). Die regioselektive Enoleterspaltung und Tautomerisierung von **4a** wurde durch Behandlung mit Fluorid (*n*Bu₄NF, THF, 45°C, 8 h) induziert und ergab das Oxepan **5a** als einziges Isomer^[7] (95%). Dieser vorläufige Strukturvorschlag basiert auf NOE-Studien, Molecular Modeling und MM2-Berechnungen^[8]. 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 CH₂CCl₃ (Tabelle 1, Nr. 2, Abspaltung mit Zn/AcOH) oder Me (Tabelle 1, Nr. 3, Abspaltung mit H₂O/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 nahezuweisen, 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**^[4a] 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): $\tilde{\nu}_{\max} = 1660 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.85$ (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{-O}$, äquatorial), 3.60 (m, 2 H, CH-O), 3.30 (m, 1 H, CH-O), 3.15 (m, 1 H, CH-O , axial), 3.02 (m, 1 H, CH-O), 2.75, 2.52 (2 x m, 2 x 0.5 H, CH), 2.30–1.40 (m, 10 H, CH_2), 1.25, 1.12 (2 x d, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 2 x 1.5 H, CH-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, 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): $\tilde{\nu}_{\max} = 2940, 2880, 1720$ (s, Keton), 1475, 1160, 1000, 955 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 3.90$ (dd, $J = 9.4, 3.6 \text{ Hz}$, 1 H, CH-O), 3.70 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{-O}$, äquatorial), 3.25 (m, 1 H, CH-O), 3.20 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{-O}$, axial), 3.01 (m, 1 H, CH), 2.80 (m, 1 H, CH-O), 2.05–1.45 (m, 10 H, CH_2), 1.22 (d, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 3 H, CH-CH_3), 1.05 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 3 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 217.60$ (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. Kozikowski, 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 Schwefelung 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): $\tilde{\nu}_{\max} = 1718$ (C=O) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.83$ (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{-O}$, äquatorial), 3.79 (dd, $J = 9.6, 3.4 \text{ Hz}$, 1 H, CH-O), 3.30 (m, 2 H, CH-O , $\text{CH}_2\text{-O}$), 2.90 (m, 2 H, CH-O , $\text{CH}_2\text{-O}$), 2.35–1.50 (m, 11 H, CH_2), 0.90 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 3 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$). – **5c**: $R_F = 0.30$ (Kieselgel, Ether); IR (rein): $\tilde{\nu}_{\max} = 1715$ (C=O) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.84$ (dd, $J = 9.2, 3.5 \text{ Hz}$, 1 H, CH-O), 3.80 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{-O}$, äquatorial), 3.55 (m, 2 H, CH-O , $\text{CH}_2\text{-O}$), 3.42 (dd, $J = 8.0, 3.2 \text{ Hz}$, 1 H, CH-O), 3.05 (m, 1 H, CH), 2.85 (m, 1 H, CH-O), 2.10–1.30 (m, 14 H, CH_2), 1.15 (s, 3 H, CH_3), 1.05 (d, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 3 H, CH-CH_3). – **5d**: $R_F = 0.5$ (Kieselgel, 30% EtOAc in Benzol); IR (rein): $\tilde{\nu}_{\max} = 1712$ (C=O) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.82$ (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-O}$, CH-O), 3.60–3.00 (m, 7 H, $\text{CH}_2\text{-O}$, CH-O , CH), 3.48, 3.42 (s, je 3 H, OCH_3), 2.35–1.50 (m, 10 H, CH_2), 1.20 (s, 3 H, CH_3), 1.05 (d, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 3 H, CH-CH_3), 0.90 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 3 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$). – **5e**: $R_F = 0.25$ (Kieselgel, 60% Ether in Petrolether); IR (rein): $\tilde{\nu}_{\max} = 1725$ (C=O) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.50$ –7.20 (m, 5 H, aromatisch), 4.50 (s, 2 H, benzyllisch), 3.75 (dd, $J = 9.4, 3.7 \text{ Hz}$, 1 H, CH-O), 3.55–2.70 (m, 9 H, CH-O , $\text{CH}_2\text{-O}$), 3.40, 3.35 (s, je 3 H, OCH_3), 2.35–1.40 (m, 12 H, CH_2), 1.15 (s, 3 H, CH_3). – **5f**: $R_F = 0.60$ (Kieselgel, Ether); IR (rein): $\tilde{\nu}_{\max} = 1716$ (C=O) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.62, 4.52$ (d, $J = 11.5 \text{ Hz}$, je 1 H, benzyllisch), 4.54, 4.38 (d, $J = 12.0 \text{ Hz}$, 2 H, benzyllisch), 3.80 (m, 1 H, CH-O), 3.70–3.00 (m, 11 H, CH-O , $\text{CH}_2\text{-O}$, CH), 2.30–1.50 (m, 14 H, CH_2), 1.15 (s, 3 H, CH_3), 1.09 (s, 3 H, CH_3), 1.05 (d, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 3 H, CH-CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 216.96, 138.04, 137.92, 128.37, 128.37, 128.30, 128.30, 128.27, 127.77, 127.77, 127.73, 127.73, 127.47, 87.73, 81.40, 77.97, 77.74, 75.97, 73.38, 73.11, 72.56, 72.36, 71.6, 71.03, 69.66, 60.54, 44.62, 38.54, 37.96, 34.06, 30.22, 29.66, 27.64, 26.51, 24.08, 16.36, 15.27$.

[8] Sättigen des Signals von H_a (Struktur **5a**, Tabelle 1) erzeugt 17% NOE, was auf eine *syn*-Beziehung von H_a und 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 kJ mol $^{-1}$ für **5a** und 42.99 kJ mol $^{-1}$ für das Diastereomer. Diese Werte weisen ebenfalls auf die angegebene Stereochemie hin.

Cs₂Bi₁₀Ca₆Cl₁₂O₁₆: 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 Bi₂O₃, BiOCl, CsCl und CaCl₂ 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 Cs₂Bi₁₀Ca₆Cl₁₂O₁₆) erweist sich als günstiger Katalysator für die selektive Oxidation von Methan mit O₂ (CH₄:O₂ = 2:1, Partialdruck von CH₄ 20 kPa, mit N₂ auf Atmosphärendruck eingestellt, gesamte Fließgeschwindigkeit 50 mL min $^{-1}$, Temperaturbereich 873 bis 1023 K). Ein typischer Versuch bei 994 K führt zu 21.3% Umsatz von CH₄ und 46.3% Umsatz von O₂ und folgender Produktverteilung: C₂H₄ 39.5, C₂H₆ 11.6; C₃- und C₄-Verbindungen 3.5 bzw. 3.9, CO 7.6, CO₂ 25.0%; C₂H₄:C₂H₆ = 3.4:1. Nähere Einzelheiten zum Verhalten dieses Katalysators und ähnlicher Materialien werden an anderer Stelle beschrieben^[1].

Wie bei anderen^[1] kompliziert geschichteten Oxidhalogeniden, die sich von der Sillen-Struktur^[2] ableiten oder mit ihr verwandt sind (z. B. NaBi₃O₄Cl₂ und Ca_{1.25}Bi_{1.5}O₂Cl₃), ist der Mechanismus der selektiven katalytischen Oxidation ungeklärt; wahrscheinlich sind Methylradikale beteiligt^[3–5].

Cs₂Bi₁₀Ca₆Cl₁₂O₁₆ hat eine neuartige Struktur^[6] (Abb. 1, Tabelle 1) mit interessanten Merkmalen. So enthält es etwa eine Schicht, die für sich genommen einer Schicht in 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 BiOCl, in welchem Bi³⁺ und Ca²⁺ gleiche Positionen besetzen (hier als M-Lagen bezeichnet). Bei der Strukturverfeinerung wurde das Verhältnis von Bi³⁺ und Ca²⁺ 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.