

Indirekte elektrochemische Regeneration von NADH mit einem Bipyridin-Rhodium(I)-Komplex als Elektronenüberträger**

Von Rainer Wienkamp und Eberhard Steckhan*

An einfachen und effektiven Methoden zur Regeneration von NADH aus NAD^{\oplus} besteht wegen der Bedeutung für Enzym-katalysierte Synthesen großes Interesse. Wir berichten hier über vorläufige Ergebnisse zur indirekten elektrochemischen Rückgewinnung von NADH aus NAD^{\oplus} .

Die direkte elektrochemische Reduktion von NAD^{\oplus} bei -1.1 V vs. SCE führt im wesentlichen zu inaktiven Dimeren, und auch bei -1.8 V wird aktives NADH in nur 50% Ausbeute gebildet^[1]. Uns gelang nun die Reduktion von NAD^{\oplus} zu NADH mit dem elektrochemisch an der Kathode aus $[\text{Rh}(\text{bpy})_3]^{3\oplus}$ erzeugten Zwei-Elektronen-Überträger $[\text{Rh}(\text{bpy})_2]^{2\oplus}$ ^[5]. Dabei kann auf ein Enzym als Katalysator für die Übertragung von zwei Elektronen^[2] auf das Coenzym verzichtet werden. Das regenerierte NADH wird, durch Pferdeleber-Alkohol-Dehydrogenase („Horse Liver Alcohol Dehydrogenase“, HLADH) katalysiert, von Cyclohexanon oxidiert [Gl. (b)].

Wir führten die Umsetzungen in 40–60 mL Tris-HCl-Puffer (pH 9) in geteilter Zelle mit einer Graphit-Kathode, Platin-Anode und einer Glasfritte als Diaphragma bei -850 bis -950 mV vs. Ag/AgCl diskontinuierlich oder kontinuierlich [Gl. (b)] durch (Tabelle 1).

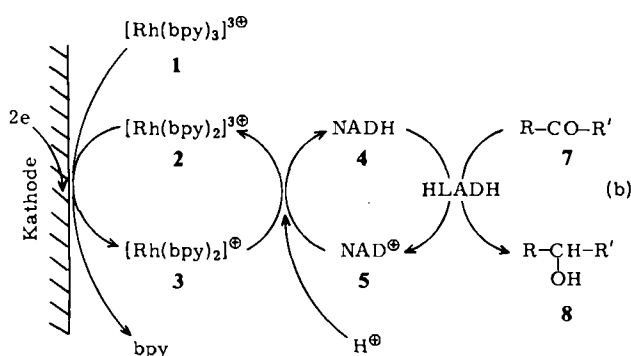


Tabelle 1. Regeneration von NADH aus NAD^{\oplus} mit elektrochemisch erzeugtem $[\text{Rh}(\text{bpy})_2]^{2\oplus}$ als Elektronenüberträger [Gl. (b)].

Versuch	Edukte [mg]			HLADH [mg]	Produkt [mg]	regenerative Cycles	
	1	5	7			$\text{NAD}^{\oplus}/\text{NADH}$	$\text{Rh}^{3\oplus}/\text{Rh}^{2\oplus}$
1 [c]	384 (0.5)	332 (0.5)	59 (0.6)	2.0	25 (0.25)	0.5	0.5
2 [c]	230 (0.3)	398 (0.6)	73.5 (0.75)	2.0	29 (0.29)	0.5	1.0
3 [d]	115 (0.15)	100 (0.15)	96 (0.98)	1.1	33 (0.33)	2.2	2.2
4 [d]	307 (0.4)	133 (0.2)	171 (1.74)	3.9	42 (0.42)	2.1	1.1
5 [d]	192 (0.25)	66.5 (0.1)	110 (1.12)	2.0	29 (0.29)	2.9	1.2

[a] In Klammern: mmol. [b] R, R' = $-(\text{CH}_2)_5-$; in Klammern: mmol. [c] Diskontinuierlicher Prozeß; HLADH und Cyclohexanon wurden als Substrat nach der Elektrolyse zugesetzt, Cyclohexanol wurde gaschromatographisch bestimmt. [d] Kontinuierlicher Prozeß; die Elektrolyse wurde in Gegenwart von Cyclohexanon und HLADH durchgeführt.

* Prof. Dr. E. Steckhan, R. Wienkamp
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

** 13. Mitteilung über indirekte elektrochemische Prozesse. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 12. Mitteilung: S. Dapperheld, E. Steckhan, *Angew. Chem.* 94 (1982) 785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) Nr. 10; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1730.

In Versuch 3 entstanden $1.5 \cdot 10^{-3}$ mmol NAD-Dimer^[1b]; pro Cyclus dimerisieren also 0.9% NAD^{\oplus} . Bei niedrigerem Arbeitspotential dimerisiert weniger. Bei diskontinuierlicher Arbeitsweise kann NADH chromatographisch abgetrennt und über die Extinktion bestimmt werden^[1b].

Die geringe Zahl regenerativer Cyclen wird weder durch die Instabilität des Elektronenüberträgers noch durch die des Coenzym oder des Enzyms hervorgerufen; sie ist lediglich darauf zurückzuführen, daß die Kathode passiviert wird und der Strom deshalb so stark sinkt, daß der Umsatz zu gering wird. Die Passivierung wird durch einen in Tris-HCl-Puffer nur langsam löslichen Belag hervorgerufen, bei dem es sich nach Elementaranalyse um $[\text{Rh}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ oder $[\text{Rh}(\text{bpy})_2(\text{OH})_2]\text{Cl}$ handelt. Mechanische Reinigung der Elektrode oder kurzes Pulsen zu positiveren Potentialen läßt den Strom wieder steigen. Eine Rh^I-Komplex-katalysierte Hydrierung des Ketons durch kathodisch erzeugten Wasserstoff findet – wie Kontrollexperimente zeigen – nicht statt.

Eingegangen am 17. Mai,
in veränderter Fassung am 30. Juli 1982 [Z 46]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1739–1745

- [1] a) C. O. Schmamel, K. S. V. Santhanam, P. J. Elving, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 5083; b) H. Jaegfeldt, *Bioelectrochem. Bioenerg.* 8 (1981) 355.
[2] H. Simon, H. Günther, J. Bader, W. Tischer, *Angew. Chem.* 93 (1981) 897; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 861.
[5] M. Kirch, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Helv. Chim. Acta* 62 (1979) 1345.

Elektronendichteverteilung in den Bindungen des verbrückten Bicyclo[1.1.0]butansystems 1,5-Dimethyltricyclo[2.1.0.0^{2,5}]pentan-3-on

Von Hermann Irrgartinger* und Annette Goldmann

Die Bindung zwischen den Brückenkopf-Atomen im Bicyclo[1.1.0]butansystem wird durch sterische Faktoren und Substituenteneffekte beeinflusst^[1]. Ihre Eigenschaften unterscheiden sich deutlich von denen einer normalen C—C-Bindung. Wir haben die Elektronendichteverteilung in den Bindungen des verbrückten Bicyclo[1.1.0]butansystems 1,5-Dimethyltricyclo[2.1.0.0^{2,5}]pentan-3-on **1** nach der „X—X“-Methode^[2] experimentell aus Röntgen-Daten bestimmt, die bei $-155 \text{ }^{\circ}\text{C}$ gemessen wurden. Die Brückenbindung C3—C3' (1.417 Å; Fig. 1d) ist, wie auch bei Raumtemperatur gefunden wurde^[1a], auffallend kurz.

Sämtliche Elektronendichtemaxima der Bindungen des Tricyclo[2.1.0.0^{2,5}]pentan-3-on **1** sind deutlich von den Bindungsachsen nach außen verschoben, so daß dieses System nur aus gebogenen Bindungen besteht. Im Gegensatz zu einem [3.1.1]Propellanderivat^[3], welches ebenfalls – allerdings mit invertierten C-Atomen – die Bicyclo[1.1.0]butaneinheit enthält, tritt die Elektronendichte in der Brückenbindung C3—C3' von **1** deutlich hervor. Sie ist um 0.40 Å von der Bindungsachse weg verschoben (in Fig. 1a nach oben). Im Schnitt senkrecht zur Bindungsachse (Fig. 1b) zeigt die Elektronendichte eine rotationssymmetrische Verteilung; unterhalb der Bindungsachse C3—C3' ist sie gleich Null. Demnach ergeben sich keine experimentellen Hinweise auf einen π -Charakter dieser Bindung; vielmehr ist sie am besten als gebogene σ -Bindung zu beschreiben.

* Prof. Dr. H. Irrgartinger, A. Goldmann
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1