

Tabelle 1. Über die molekulare Symmetrie gemittelte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **1a** und **1d**.

Bindungslängen		Bindungswinkel			
1a	1d	1a	1d		
C1-C6	1.334(4)	1.336(3)	C3-C4-C5	122.4(2)	122.4(2)
C3-C4	1.390(5)	1.379(6)	C4-C5-C6	113.2(2)	112.9(2)
C4-C5	1.387(4)	1.401(4)	C1-C6-C5	124.5(2)	124.6(1)
C5-C6	1.363(3)	1.361(2)	C1-C6-C7	63.6(1)	64.3(1)
C6-C7	1.498(3)	1.541(1)	C5-C6-C7	171.7(2)	171.0(1)
C4-H4	0.93(3)	0.90(2)	C1-C7-C6	52.9(2)	51.4(1)
C5-H5	0.94(3)	0.92(2)	C3-C4-H4	121(2)	116(1)
			C5-C4-H4	117(2)	121(1)
			C4-C5-H5	122(2)	124(1)
			C6-C5-H5	125(2)	123(1)

Folge der durch die Anellierung hervorgerufenen Vergrößerung des Winkels C5-C6-C7 auf fast 180° ist. Eine X-X-Deformationsdichtekarte zeigt bei **1a** für jede C-C-Bindung ein ausgeprägtes Bindungselektronendichtemaximum, das von der Bindungsmitte nach außen verschoben ist, so wie man es für gebogene Bindungen erwartet.

Eingegangen am 21. April,
veränderte Fassung am 2. Juli 1987 [Z 2211]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

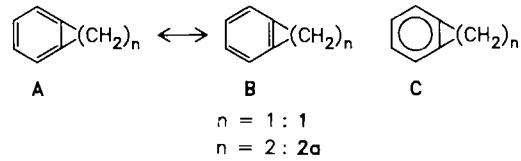
CAS-Registry-Nummern:
1a: 4646-69-9 / **1d**: 109874-78-4.

- [1] a) W. E. Billups, A. J. Blakeney, W. Y. Chow, *Org. Synth.* 55 (1976) 12; b) E. Vogel, S. Korte, W. Grimme, H. Günther, *Angew. Chem. 80* (1968) 279; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 289; c) M. A. Cooper, S. L. Manatt, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 1605; d) V. Poignée, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1986.
- [2] a) R. Neidlein, A. Rufińska, H. Schwager, G. Wilke, *Angew. Chem.* 98 (1986) 643; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 640; b) R. Mynott, R. Neidlein, H. Schwager, G. Wilke, *Angew. Chem.* 98 (1986) 374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 367; c) R. Neidlein, D. Christen, *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 1623; d) H. Schwager, C. Krüger, R. Neidlein, G. Wilke, *Angew. Chem.* 99 (1987) 72; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 65; e) B. Halton, C. J. Randall, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6109.
- [3] a) F. Brogli, E. Giovannini, F. Heilbronner, R. Schurter, *Chem. Ber.* 106 (1973) 961; b) J. B. Pawliczek, H. Günther, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 2050.
- [4] a) B. Halton, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 19 (1980) 349; b) Y. Apelöig, D. Arad, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3241; c) W. E. Billups, W. Y. Chow, K. M. Leavell, E. S. Lewis, J. L. Margarite, R. L. Sax, J. J. Shieh, P. G. Werness, J. L. Wodd, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 7878; d) B. Halton, *Chem. Rev.* 73 (1973) 113; e) E. Carstensen-Oeser, B. Müller, H. Dürr, *Angew. Chem.* 84 (1972) 434; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 440.
- [5] B. Halton, T. J. McLennan, W. T. Robinson, *Acta Crystallogr. Sect. B* 32 (1976) 1889.
- [6] Röntgenstrukturanalyse von **1a** bei 120 K, Kristallzucht bei 193 K mit einem rechnergesteuerten Miniatur-Zonenschmelzverfahren [9]. (R. B. und D. B.): Orthorhombisch, $P2_12_12_1$, $a = 5.772(3)$, $b = 7.505(5)$, $c = 11.565(7)$ Å, $V = 501.0$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.167$ g cm $^{-3}$, 768 beobachtete, unabhängige Reflexe; $2\theta_{\text{max.}} = 70^\circ$, $F_0 \geq 4.50$ σ(F); Nicolet R3, Mo $K\alpha$, Graphitmonochromator, ω -Abtastung; Strukturlösung, Verfeinerung und Darstellung mit SHELXTL, $R = 0.058$, $R_w = 0.061$. Röntgenstrukturanalyse von **1d** bei Raumtemperatur (A. G., C. R.-P., T. H.): Monoklin, $P2_1/n$, $a = 15.799(3)$, $b = 9.297(2)$, $c = 17.738(3)$ Å, $\beta = 90.20(2)^\circ$, $V = 2605.3$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.025$ g cm $^{-3}$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.027$ g cm $^{-3}$; 4496 beobachtete, unabhängige Reflexe; $1.5^\circ < \theta < 28.0^\circ$, $I > 2\sigma(I)$; CAD4, Mo $K\alpha$, Graphitmonochromator, $\omega/2\theta$ -Abtastung; direkte Methoden, E-Fourier- und sukzessive Fourier-Synthese, Si-, C-Atome mit anisotropen, H-Atome mit isotropen Temperaturparametern, $R = 0.047$, $R_w = 0.049$. - Weitere Einzelheiten zu den Kristallstruktureruntersuchungen von **1a** und **1d** können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-52860 für **1a** und CSD-52409 für **1d**, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] J. D. Dunitz, H. G. Feldman, V. Schomaker, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 1708.
- [8] P. H. Kasai, R. J. Myers, D. F. Eggers, K. B. Wiberg, *J. Chem. Phys.* 30 (1959) 512.
- [9] D. Brodalla, D. Mootz, R. Boese, W. Oßwald, *J. Appl. Crystallogr.* 18 (1985) 316.

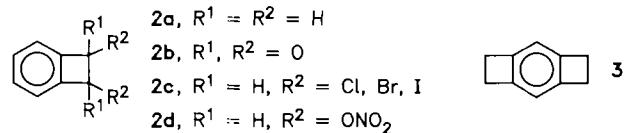
Strukturen und Deformationselektronendichten von 1,2-Dihydrocyclobutabenzol und 1,2,4,5-Tetrahydrodycyclobuta[a,d]benzol**

Von Roland Boese* und Dieter Bläser

Bei Cyclopropabenzol **1** ist röntgenographisch keine Bindungslokalisierung im Sinne der Kekulé-Grenzstrukturen **A** oder **B** zu beobachten, sondern eine Symmetriebrechung, bei der die aromatische π -Elektronendelokalisierung gemäß **C** erhalten bleibt^[1]. Ähnliches sollte für 1,2-Dihydrocyclobutabenzol **2a**^[2] abgeschwächt und für 1,2,4,5-Tetrahydrodycyclobuta[a,d]benzol **3**^[3] ausgeprägter gelten^[4].



Bisher waren lediglich von Derivaten von **2a** (**2b-2d**) Röntgenstrukturanalysen bekannt^[5], und von **3** gab es nur eine Strukturbestimmung aus dem Jahr 1969^[6], deren Standardabweichungen keine Interpretation der Bindungslängen im Benzolring zuließen.



Die Substituenten in **2b-2d** bewirken Symmetriebrechungen und Elektronenverschiebungen, die in der Stammverbindung fehlen (vgl. dazu die Situation bei **1**^[1]). Daher haben wir bei -170°C eine Röntgenstrukturanalyse von **2a** ($\text{Fp} \approx -75^\circ\text{C}$), von dem nach einem bereits beschriebenen Verfahren^[7] Kristalle erhalten worden waren, durchgeführt und die X-X-Deformationselektronendichte berechnet^[8]. Ebenso wurde die Struktur von **3** bei -170°C neu bestimmt und die X-X-Deformationselektronendichte berechnet^[9]. Die Resultate sind in den Abbildungen **1a** (**2a**) und **2a** (**3**) dargestellt.

Die Moleküle **2a** und **3** sind im Kristall innerhalb der Fehlertgrenzen planar. **2a** hat $mm2$ - und **3** mmm -Symmetrie, das damit vorhandene Symmetrieelement *i* ist identisch mit dem kristallographischen Inversionszentrum in $\bar{P}1$.

Bei **2a** und **3** ist die anellierte Bindung nicht signifikant verkürzt (Unterschied zu **1**), und eine Alternanz der Bindungslängen wird nicht beobachtet. In **2a** sind die der anellierten Bindung benachbarten Bindungen im Benzolring (C1-C2, C5-C6) verkürzt (1.385 Å). Die beiden Sorten von σ -Bindungen im Cyclobutengring sind in **2a** und **3** jeweils gleich lang (1.518 Å und 1.576 Å in **2a**, 1.521 Å und 1.575 Å in **3**) und vergleichbar mit denen in 1-Cyclobutene-1,2-dicarbonsäure (1.50 Å und 1.56 Å)^[10]. Dies ist in Einklang mit dem Konzept der gebogenen Bindungen; die zugehörigen Verschiebungen der Bindungselektronendichtemaxima sind in den Abbildungen **1b** und **2b** zu erkennen.

[*] Dr. R. Boese, Dipl.-Ing. D. Bläser

Institut für Anorganische Chemie der Universität – Gesamthochschule
Universitätsstraße 5-7, D-4300 Essen 1

[**] Herrn Prof. Dr. W. Roth, Universität Bochum, danken wir für die Substanzen.

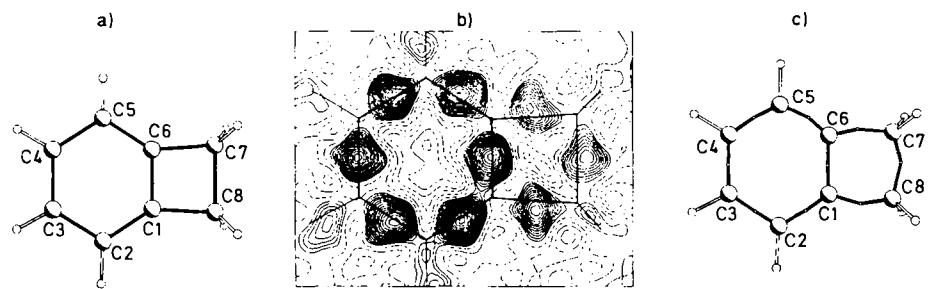


Abb. 1. a) **2a** mit dem verwendeten Numerierungsschema. Die wichtigsten Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] (Standardabweichungen 0.001 \AA bzw. 0.1°), gemittelt über die *mm2*-Symmetrie (in Klammern die nach Schomaker und Trueblood [13] korrigierten Werte): C3-C4 1.399 (1.402), C4-C5 1.400 (1.402), C5-C6 1.385 (1.387), C6-C1 1.391 (1.395), C6-C7 1.518 (1.520), C7-C8 1.576 (1.580); C3-C4-C5 121.7, C4-C5-C6 116.0, C5-C6-C1 122.3, C5-C6-C7 144.2, C1-C6-C7 93.5, C6-C7-C8 86.5. b) X-X-Deformationselektronendichten von **2a** in der Molekülebene, Abstand der Linien 0.025 e\AA^{-3} , negative Elektronendichten gestrichelt, Abstand 0.05 e\AA^{-3} . c) Bindungsängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **2a**, jeweils linear über die Maxima der Deformationselektronendichten gerechnet (Standardabweichungen zu etwa 1 in der letzten angegebenen Stelle geschätzt): C3-C4 1.40, C4-C5 1.41, C5-C6 1.40, C6-C1 1.41, C6-C7 1.56, C7-C8 1.65; C3-C4-C5 127, C4-C5-C6 124, C5-C6-C1 123, C1-C6-C7 106, C6-C7-C8 112.

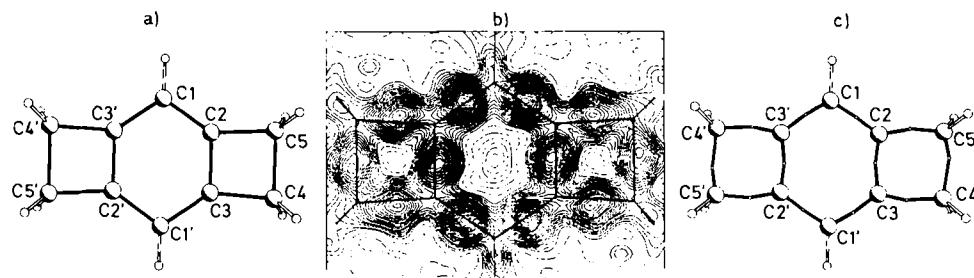


Abb. 2. a) **3**, Abstände und Winkel über die *mmm*-Symmetrie gemittelt, sonstige Angaben wie zu Abb. 1a: C1-C2 1.394 (1.396), C2-C3 1.399 (1.402), C2-C5 1.521 (1.522), C5-C4 1.575 (1.579); C3'-C1-C2 112.1, C1-C2-C3 124.0, C1-C2-C5 142.7, C3-C2-C5 93.4, C2-C5-C4 86.6. b) X-X-Deformationselektronendichten von **3**, sonstige Angaben wie zu Abb. 1b. c) Bindungsängen und -winkel von **3**, sonstige Angaben wie zu Abb. 1c: C1-C2 1.40, C2-C3 1.41, C2-C5 1.53, C5-C4 1.60; C3'-C1-C2 119, C1-C2-C3 120, C3-C2-C5 107, C2-C5-C4 102.

Die Winkeldeformation im Benzolring ist in **3** etwa so groß wie in **1** (C3'-C1-C2 112.1° in **3**, C1-C2-C3 113.2° in **1**), jedoch in beiden größer als in **2a** (C1-C2-C3 116.0°). Bestimmt man dagegen die Winkel unter der Annahme gebogener Bindungen, d.h. Bindungen, die nicht den Kern-Kern-Verbindungslien entsprechen, sondern über die Maxima der Deformationselektronendichten gehen (Abb. 1c und 2c), resultieren Winkel, die viel besser denen entsprechen, die für sp^2 - und sp^3 -hybridisierte C-Atome erwartet werden.

Aus den Abbildungen 1b und 2b wird deutlich, daß die Ringspannung des Cyclobutenrings auf die anellierte Bindung übertragen wird: Deren Bindungselektronendichte verschiebt sich zum Zentrum des Benzolrings, was in den benachbarten Bindungen eine Verschiebung der Elektronendichten nach außen bewirkt. Dadurch werden die C-C-C-Winkel an C2 und C5 von **2a** kleiner. In **3** ist durch die doppelte Anellierung die Ringspannung noch größer, was zu noch kleineren Winkeln (an C1 und C1') führt. Die Anellierung zweier Cyclopropenringe an einen Benzolring, um so die Ringspannung weiter zu erhöhen, gelang noch nicht^[11]. Bisher konnten lediglich ein Cyclopropen- und ein Cyclobutenring an einen Benzolring anelliert werden^[12]. Eine Strukturbestimmung dieser Spezies ist in Arbeit.

Eingegangen am 21. April,

ergänzte Fassung am 8. Juli 1987 [Z 2212]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:
2a: 694-87-1 / **3**: 1610-51-1.

- [1] R. Neidlein, D. Christen, V. Poignée, R. Boese, D. Bläser, A. Gieren, C. Ruiz-Pérez, T. Hübner, *Angew. Chem.* **100** (1988) 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) Nr. 2.
- [2] M. P. Cava, D. R. Napier, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 2255.
- [3] M. P. Cava, A. A. Deana, K. Muth, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 2524.
- [4] a) Y. Apeloig, D. Arad, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3241; b) F. Brogli, E. Giovannini, E. Heilbronner, R. Schurter, *Chem. Ber.* **106** (1973) 961; c) B. Halton, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **19** (1980) 349; d) M. A. Cooper, S. L. Manatt, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 1605.
- [5] a) F. H. Allen, J. Trotter, *J. Chem. Soc. B* **1970**, 916; b) G. L. Hardgrove, I. K. Templeton, D. H. Templeton, *J. Phys. Chem.* **72** (1968) 668; c) F. H. Allen, J. Trotter, *J. Chem. Soc. B* **1970**, 1551.
- [6] J. Lawrence, S. G. G. MacDonalds, *Acta Crystallogr.* **35** (1969) 978.
- [7] D. Brodalla, D. Mootz, R. Boese, W. Obwald, *J. Appl. Crystallogr.* **18** (1985) 316.
- [8] a) Röntgenstrukturanalyse von **2a**: $a = 6.369(2)$, $b = 7.359(2)$, $c = 7.382(2)$ \AA , $\alpha = 85.41(2)$, $\beta = 66.72(2)$, $\gamma = 66.21(2)^\circ$, $V = 289.41(14)$ \AA^3 ; $-170 \pm 0.4^\circ\text{C}$, triklin, Raumgruppe $\bar{P}1$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.175 \text{ g cm}^{-3}$, Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung, $\mu = 0.62 \text{ cm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 90^\circ$, Anzahl unabhängiger Intensitäten 4765, davon 3884 beobachtet ($F_0 \geq 4\sigma(F_0)$), Strukturlösung mit direkten Methoden, Strukturverfeinerung der C-Atome anisotrop, der H-Atome isotrop mit SHELXTL, Extinktions- und Zylinderkorrektur, 105 Parameter, $R = 0.038$, $R_w = 0.042$, $w^{-1} = \sigma(F_0)^2 + 9.3 \times 10^{-4} F_0^2$. Hochwinkelverfeinerung: nach $w = 1 - \exp(5(\sin \theta/\lambda)^2)$, H-Atomparameter aus vorheriger Verfeinerung fixiert, 74 Parameter, $R = 0.039$, $R_w = 0.042$; b) weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52571, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] Röntgenstrukturanalyse von **3** [8b]: $a = 5.421(1)$, $b = 5.515(1)$, $c = 6.197(1)$ \AA , $\alpha = 106.60(1)$, $\beta = 98.05(1)$, $\gamma = 94.68(1)^\circ$, $V = 174.35(3)$ \AA^3 ; $-170 \pm 0.4^\circ\text{C}$, triklin, Raumgruppe $\bar{P}1$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber}} = 1.240 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.65 \text{ cm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 90^\circ$, Anzahl unabhängiger Intensitäten 2743, davon beobachtet 2421 ($F_0 \geq 4\sigma(F_0)$), 66 Parameter, $R = 0.037$, $R_w = 0.039$, $w^{-1} = \sigma(F_0)^2 + 8.2 \times 10^{-4} F_0^2$. Hochwinkelverfeinerung: 46 Parameter, $R = 0.038$, $R_w = 0.038$; für sonstige Angaben siehe [8].

- [10] D. Belluš, H.-C. Mez, G. Rihs, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1974, 884.
 [11] a) M. G. Bauwell, B. Halton, *Aust. J. Chem.* 32 (1979) 849, 2689; b) E. Vogel, W. Püttmann, W. Duchatsch, T. Schieb, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* 98 (1986) 727; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 720; c) U. H. Brinker, H. Wüster, G. Maas, *Angew. Chem.* 99 (1987) 585; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 577.
 [12] a) D. Davalini, P. J. Garatt, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1975) 6883; b) D. Davalini, P. J. Garatt, M. M. Mansuri, *ibid.* 100 (1978) 980; c) C. J. Seward, K. P. C. Vollhardt, *Tetrahedron Lett.* 1975, 4539.
 [13] V. Schomaker, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr. Sect. B* 24 (1968) 63.

Tris(2,2'-bipyridyl-5-sulfonsäure)rhodium(III), ein verbesselter Redoxkatalysator für die lichtinduzierte und die elektrochemisch initiierte enzymatische Reduktion von Carbonylverbindungen**

Von Marlene Franke und Eberhard Steckhan*

Viele enzymkatalysierte Reduktionen benötigen reduzierte Nicotinamid-Cofaktoren wie NADH oder NADPH als Reduktionsäquivalente. Auch in der Photosynthese spielen Nicotinamid-Cofaktoren eine bedeutende Rolle bei der Übertragung und Speicherung von Reduktionsäquivalenten. Um solche Reaktionen in biotechnologischen Prozessen oder für die Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie nutzen zu können, ist es notwendig, einfache und effektive chemische, insbesondere auch photochemische Methoden zur Regeneration der Cofaktoren zu entwickeln und diese möglichst *in situ* mit einer NAD(P)H-abhängigen Enzymreaktion zu koppeln. Am häufigsten wird die enzymkatalysierte Regeneration angewendet^[1]. Ein solcher Prozeß ist, wenn auch in der Technik oft weit entwickelt^[2], nicht optimal, da man meist mit je zwei Enzymen, Substraten und Produkten zu arbeiten hat. Das günstigste, auch technisch genutzte Verfahren verwendet Formiat-Dehydrogenase mit Formiat als Donor; dabei entsteht CO₂ als gasförmiges, nicht störendes Produkt^[2]. Es bleibt aber trotzdem von prinzipieller Bedeutung, alternative Methoden zu entwickeln, die ohne ein zweites Enzymsystem arbeiten. Hierfür kommen elektrochemische und photochemische Verfahren in Frage. Das schwer zu lösende Problem der nichtenzymatischen NADH-Regeneration besteht darin, daß Systeme gefunden werden müssen, die in der Lage sind, entweder *gleichzeitig* zwei Elektronen oder aber ein Hydrid-Ion auf NAD⁺ zu übertragen. Bei einer Einelektronenübertragung entsteht nämlich ein NAD-Radikal, das zu enzymaktivem (NAD)₂ dimerisiert. Für die elektrochemische Regeneration kommen daher nur indirekte Verfahren^[3] in Frage. In einigen Arbeitsgruppen wurde gezeigt, daß die indirekte elektrochemische

NADH-Regeneration auch mit elektrochemisch erzeugten Einelektronenüberträgern möglich ist. Allerdings wird dazu erneut ein zusätzliches Enzymsystem benötigt^[4-6], das von den meist verwendeten Viologen-Radikalkationen in zwei Schritten zwei Elektronen übernehmen und diese dann gemeinsam auf NAD⁺ übertragen kann. Aussichtsreicher ist da der Versuch, intakte Mikroorganismen für die elektromikrobielle Reduktion zu verwenden^[6,7]. Auch für die besonders interessante photochemische *in-situ*-Regeneration von NAD(P)H wurden bisher nur Elektronenrelaisverbindungen verwendet, die Einelektronenüberträger sind und daher aus den eben genannten Gründen eines zusätzlichen Enzyms wie Ferredoxin-Reduktase oder Lipoamid-Dehydrogenase bedürfen^[8]. Als Sensibilisatoren dienten in diesen Fällen [Ru(bpy)₃]²⁺ oder Zink(II)-mesotetramethylpyridiniumporphyrin und als Donoren (NH₄)₂EDTA (EDTA = Ethyldiamintetraacetat) oder 2-Mercaptoethanol.

Wir hatten bereits früher gezeigt, daß auf ein zusätzliches Enzym oder den Einsatz von Mikroorganismen bei der indirekten elektrochemischen und photochemischen Regeneration verzichtet werden kann, wenn man elektrochemisch oder photochemisch erzeugte und regenerierte Zwei-Elektronen- oder Hydridüberträger verwendet. Das ursprünglich als Redoxkatalysator bzw. Elektronenrelais benutzte Tris(2,2'-bipyridyl)rhodium(III) [Rh(bpy)₃]³⁺^[9] wies jedoch einige Nachteile auf. So führte das relativ negative Potential des Rhodiumkomplexes (-0.92 V vs. SCE) dazu, daß geringe Anteile (NAD)₂ durch direkte Reduktion von NAD⁺ an der Kathode entstanden. Außerdem wurde die Elektrodenoberfläche durch einen schwerlöslichen intermediären Rhodiumkomplex passiviert. Diese Probleme konnten wir durch Verwendung von Bipyridyl-5-sulfonsäure als Ligand L lösen. Die Sulfonsäure-Einheit in [Rh(L₃)]³⁺ sorgt für eine bessere Wasserlöslichkeit des Komplexes und seiner Zwischenstufen und verschiebt das Reduktionspotential um fast 200 mV zu positiveren Werten ($E_p = -0.73$ V vs. Ag/AgCl). Die NAD-Dimerisierung kann daher bei der elektrochemischen Reduktion dieses Komplexes in Gegenwart von NAD⁺ vollständig vermieden werden. Weitere Verbesserungen erbrachten ein Zusatz von Tetraethylenglycol und das Arbeiten mit relativ hohen Substratkonzentrationen. Wir elektrolysierten ein System, das aus 0.332 mmol des Komplexes [Rh(L₃)]³⁺, 0.15 mmol NAD⁺, 10.7 mg Pferdeleber-Alkohol-Dehydrogenase (HLADH) (16 Einheiten bezogen auf das System Ethanol/Acetaldehyd), 25.6 mmol Cyclohexanon sowie 3 mL Tetraethylenglycol in 80 mL Tris-H₂SO₄-Puffer von pH 7.4 bestand (Abb. 1). Bei einem Po-

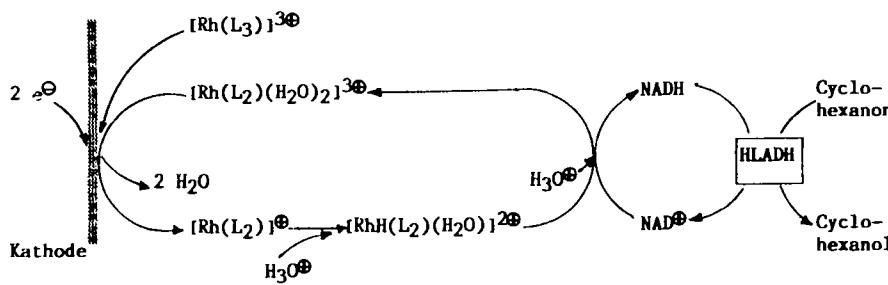


Abb. 1. Reaktionsschema der elektrochemisch initiierten enzymatischen Reduktion von Cyclohexanon, katalysiert durch Pferdeleber-Alkohol-Dehydrogenase und mit Tris(2,2'-bipyridyl-5-sulfonsäure)rhodium(III) [Rh(L₃)]³⁺ als Redoxkatalysator.

[*] Prof. Dr. E. Steckhan, Dipl.-Chem. M. Franke
 Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
 Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn
 [**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

tential von -0.73 V vs. Ag/AgCl konnten wir nach 33 Tagen 15.2 mmol Cyclohexanol nachweisen. Das entspricht 101 Cyclen bezogen auf NAD⁺ und 46 Cyclen bezogen auf den Rhodiumkomplex. Dabei wirkt offenbar ein intermediärer Hydridorhodiumkomplex als Hydrid-Ionen-Über-