

Enolsynthese

 Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201915646
 Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201915646

1,1-Ethendiol – Das lange Zeit schwer fassbare Enol der Essigsäure

Artur Mardyukov,* André K. Eckhardt und Peter R. Schreiner*

Professor Wolfram Sander zum 65. Geburtstag gewidmet

Abstract: Wir berichten über die erste spektroskopische Identifizierung des bisher unbekanntes 1,1-Ethendiol, dem Enol-Tautomer der Essigsäure. Das Enol wurde durch Hochvakuumblitzpyrolyse bei 400 °C aus Malonsäure in der Gasphase dargestellt. Alle Zersetzungsprodukte wurden anschließend in kryogenen Argonmatrices bei 10 K isoliert und mittels IR- und UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert. Alle experimentell gewonnenen Spektren wurden mit berechneten AE-CCSD(T)/cc-pCVTZ und B3LYP/6-311++G(2d,2p) Spektren abgeglichen. Nach Belichtung mit $\lambda = 254$ nm lagert das Enol zur Essigsäure um oder wird zu Keten und Wasser zersetzt.

Während Enole von Aldehyden und Ketonen nichts Ungewöhnliches darstellen,^[1,2] gibt es bisher jedoch keine spektroskopischen Nachweise für die Bildung von Enolen einfacher aliphatischer Carbonsäuren, obwohl deren Bildung durch Decarboxylierung z. B. aus β -Ketosäuren allgemeines Lehrbuchwissen ist. Bis heute gibt es nur vereinzelt Hinweise auf die Existenz konjugierter Säure-Enole, z. B. Benzofulven-8,8-diol,^[3] Fulven-6,6-diol,^[4] Fluoren-9-carbonsäureenol^[5] und 2-Phenyl-1,1,2-ethentriol.^[6] Diese wurden in kinetischen Studien in Lösung mittels schneller, zeitaufgelöster UV-Spektroskopie untersucht. O'Neill und Hegarty haben erstmals Enole vom Typ $\text{Ar}_2\text{C}=\text{C}(\text{OH})_2$ (Ar = Mesityl und Pentamethylphenyl) mittels Hydratisierung der entsprechenden Ketene dargestellt. Frey und Rappoport wiesen mittels NMR-Spektroskopie die Bildung der sterisch anspruchsvollen und damit kinetisch stabilisierten aber kurzlebigen Enole ($\text{Tip}_2=\text{C}(\text{OH})_2$ und $\text{Tip}_2=\text{C}(\text{OH})\text{NMe}_2$, $\text{tip} = 2,4,6$ -Triisopropylphenyl) durch die Addition von Wasser und Dimethylamin an die entsprechenden Ketene nach.^[10,11] Die $\text{p}K_{\text{Enol}}$ -Werte wurden experimentell abgeschätzt und berechnet, wobei diese sehr viel höher ausfallen als vergleichbare Werte von Aldehyden oder Ketonen. Der $\text{p}K_{\text{Enol}}$ -Wert für das Stammsystem $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})_2$ wurde zu 18–21^[14,15]

bestimmt, was gut mit den berechneten Werten von 19–25 übereinstimmt.^[12,16,17] Die Enole der Carbonsäuren wurden mit theoretischen Methoden eingehend untersucht und als deutlich weniger stabil als ihre Carbonsäureautomere eingestuft.^[18–20]

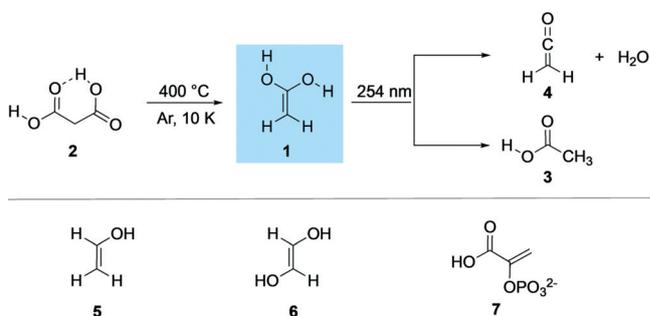
Bis heute gibt es keine spektroskopischen Daten für das aliphatische Essigsäure-Enol Stammsystem, 1,1-Ethendiol (**1**) (Schema 1). Da die Bildung von Enolen durch Decarboxylierungen häufig einen Schlüsselschritt in der Synthese darstellt (wie z. B. in den Reaktionsschritten nach der Hydrolyse von Knoevenagel-artigen Reaktionen)^[21] und in einer ganzen Reihe biologisch relevanter Reaktionen (z. B. enzymatische Decarboxylierungen) involviert sind,^[22] sind direkte spektroskopische Informationen dieser Spezies bedeutsam für deren Identifizierung in solchen Prozessen, als auch für das Verständnis von deren Stabilität und Reaktivität.

Generell handelt es sich bei den meisten Enolen um kurzlebige, reaktive Intermediate, welche leicht zu ihrer Keto-Form isomerisieren. Enole können durch Resonanz,^[23] sterische Faktoren^[1] und elektronische Effekte^[2,24] stabilisiert werden. Experimentelle Methoden wie zeitaufgelöste Spektroskopien,^[5,25] Neutralisations-Ionisations-Massenspektrometrie,^[26,27] NMR- und IR-Spektroskopien,^[28] als auch weitere spektroskopische Techniken^[29] zusammen mit computerchemischen Berechnungen^[30–33] spielen eine bedeutende Rolle im Verständnis der Struktur und Reaktivität von Enolen. Das einfachste Enol, Ethenol (Vinylalkohol), wurde in der Gasphase durch Pyrolyse von Ethylenglykol bereits dargestellt.^[29] Schauer mann et al. beschrieben die Darstellung des Enols von Acetophenon auf Metalloberflächen. Das Enol wird hierbei durch eine intermolekulare Wechselwirkung mit einem zweiten Molekül Acetophenon in Form eines Keto-Enol Dimers stabilisiert.^[34] Turecek et al.^[26] konnten das Enol von γ -Butyrolacton in der Gasphase darstellen und

[*] Dr. A. Mardyukov, Dr. A. K. Eckhardt, Prof. Dr. P. R. Schreiner
 Institute of Organic Chemistry, Justus Liebig University
 Heinrich-Buff-Ring 17, 35392 Giessen (Deutschland)
 E-Mail: artur.mardyukov@org.chemie.uni-giessen.de
 prs@uni-giessen.de

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter:
<https://doi.org/10.1002/ange.201915646> zu finden.

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.



Scheme 1. Das 1,1-Ethendiol (**1**) wurde durch Pyrolyse von Malonsäure (**2**) und anschließender Matrixisolation in festem Argon dargestellt. Anschließend Photoumlagerung zur Essigsäure (**3**) und Keten (**4**). Biologisch relevante Enole (**5–7**).

mittels Neutralisations-Ionisations-Massenspektrometrie charakterisieren. Die Autoren schlussfolgerten, dass das Lacton-Enol als isoliertes Molekül in der Gasphase beständig ist.

Enole könnten ebenfalls eine Rolle in der Chemie des interstellaren Mediums spielen. Diese Hypothese wird durch die Entdeckung von Ethenol (**5**) im Jahr 2001 in Sagittarius B2 anhand von Mikrowellenemissionen bekräftigt.^[35] Zahlreiche Enole wurden ebenfalls in kalten Plasmaentladungen von Alkoholen entdeckt, was schlussfolgern lässt, dass sich Enole ebenfalls aus Alkoholen (die im interstellaren Medium häufig vorkommen) durch UV- und kosmische Strahlung bilden könnten.^[36] 1,2-Ethendiol (**6**), die Enolform des Glykolaldehyds, wird in Betracht gezogen an der Bildung von Kohlenhydraten (Pentosen) unter präbiotischen Bedingungen auf der Erde beteiligt zu sein.^[37] Erst kürzlich legten Coggins und Powner^[38] die Synthese des hochenergetischen Phosphats Phosphoenol-Pyruvat (**7**), das bereits in lebenden Organismen nachgewiesen wurde, aus präbiotischen Vorläuferverbindungen wie Glykolaldehyd und Glycerinaldehyd dar. Enole werden ebenfalls als wichtige reaktive Intermediate für die Bildung sekundärer, organischer Aerosole in der Atmosphäre in Betracht gezogen,^[39–43] da sie in der Gasphase leicht zu Carbonsäuren oxidiert werden können.^[41,43,44]

Die Fragmentierung molekularer Vorläuferverbindungen stellt eine passable Strategie für die Darstellung von Enolen in der Gasphase dar. Wie historisch bereits belegt, eignen sich Dicarbonsäuren durch ihre einfache Darstellung, ihr Bestreben unter milden Bedingungen zu Decarboxylieren und die damit verbundene Freisetzung eines neutralen Nebenprodukts ideal als Enolvorläuferverbindungen (Schema 1).^[45] Wir berichten hier über die erste Synthese von **1** und dessen deuterierten Analogons (d_4 -**1**) durch Decarboxylierung von Malonsäure (**2**) und d_4 -Malonsäure (d_4 -**4**) mittels Vakuumblitzpyrolyse (FVP) bei 400 °C und Abfangen der Pyrolyseprodukte in einer Argonmatrix bei 10 K. Wir haben die IR-Spektren von **1** und d_4 -**1** gemessen und mit den berechneten Bandenlagen auf AE-CCSD(T)/cc-pCVTZ Niveau verglichen.

Ein Vergleich der IR-Banden eines experimentell aufgenommenen Spektrums nach Pyrolyse bei 400 °C (Abbildung 1 und S1 in den Hintergrundinformationen) stimmt sehr gut mit den berechneten Vibrationsbandenlagen (AE-CCSD(T)/cc-pCVTZ) überein. Wir schlussfolgern hieraus, dass **1** erfolgreich dargestellt wurde. Im Speziellen kann die starke Bande bei 1712 cm⁻¹ der C=C-Streckschwingung zugeordnet werden, wobei die Bande durch unterschiedliche chemische Umgebungen im festen Argon aufgespalten wird (sog. Matrix-Sites). Zwei andere starke Banden bei 3643 und 3619 cm⁻¹ können den OH-Streckschwingungen von **1** zugeordnet werden (Abbildung S2). Die Banden bei 730 bzw. 674 cm⁻¹ lassen sich der Wipp- bzw. Schaukelschwingung der Methylengruppe von **1** zuordnen. Basierend auf unseren Berechnungen lassen sich auch weitere Banden mit starker und mittlerer Intensität zweifelsfrei **1** zuordnen (Tabelle S1). Zusätzlich zu **1** wurden auch große Mengen an CO₂ (was für einen nahezu vollständigen Umsatz von **2** spricht), weitere typischen Verunreinigungen (z. B. H₂O), Essigsäure (**3**), das [1,3]H-Umlagerungsprodukt von **1** und Keten (**4**) isoliert.

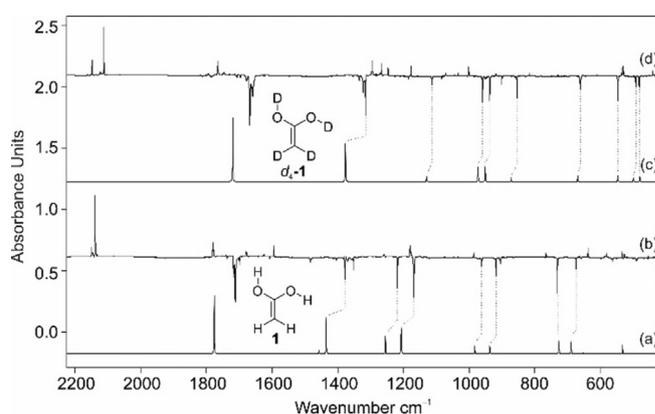


Abbildung 1. IR-Spektren der Pyrolyseprodukte von **2**, die unmittelbar nach Pyrolyse in einer Argonmatrix bei 10 K eingefroren wurden. a) Berechnetes Spektrum von **1** auf AE-CCSD(T)/cc-pCVTZ Niveau (unskaliert). b) Die Photochemie von **1** wird im abgebildeten IR-Differenzspektrum nach Belichtung mit $\lambda = 254$ nm in Argon bei 10 K deutlich: Die zugeordneten Banden von **1** verschwinden und zeigen nach unten, wobei die neu erscheinenden Banden nach 20 min Bestrahlungsdauer **3** und **4** zugeordnet werden können und nach oben zeigen. c) Berechnetes Spektrum von d_4 -**1** auf AE-CCSD(T)/cc-pCVTZ Niveau (unskaliert). d) Die Photochemie von d_4 -**1** wird im abgebildeten IR-Differenzspektrum nach Belichtung mit $\lambda = 254$ nm in Argon bei 10 K deutlich: Die zugeordneten Banden von d_4 -**1** verschwinden und zeigen nach unten, wobei die neu erscheinenden Banden nach 20 min Bestrahlungsdauer d_4 -**3** und d_4 -**4** zugeordnet werden können und nach oben zeigen.

Alle Signalzuordnungen wurden durch ein Isotopenexperiment, das zu charakteristischen Isotopenverschiebungen führt, mit d_4 -**1** bestätigt. Die intensive IR-Bande bei 1712 cm⁻¹ in d_4 -**1** wird zum Beispiel um -44 cm⁻¹ (berechnet: -57 cm⁻¹) rotverschoben. Die OH-Streckschwingungen bei 3643 und 3619 cm⁻¹ sind in d_4 -**1** um -954 und -944 cm⁻¹ (berechnet: -1049 und -1045 cm⁻¹) rotverschoben. Zusammenfassend schließen wir, dass durch die gute Übereinstimmung der experimentellen und berechneten (AE-CCSD(T)/cc-pCVTZ) Spektren von **1** und isotopenmarkiertem d_4 -**1** das schwer zugängliche 1,1-Ethendiol erstmals erfolgreich dargestellt wurde (Abbildung 1, Tabelle S1).

Die molekularen Strukturen und thermodynamischen Eigenschaften von **1** und dessen Konformere wurden computerchemisch auf verschiedenen rechnerischen Niveaus untersucht.^[12,19,46] Gemäß dieser Studien kann **1** in drei verschiedenen Konformeren mit *s-cis* und *s-trans* Orientierung der OH-Gruppen relativ zur entgegengesetzter C-O-Bindung vorliegen: *s-cis*, *s-trans* **1ct**, *s-trans*, *s-trans* **1tt** und *s-cis*, *s-cis* **1cc**. Auf dem hier angewendeten AE-CCSD(T)/cc-pCVTZ Niveau repräsentiert **1ct** das stabilste Konformer mit einer C_s Punktgruppe und einem ¹A' elektronischen Grundzustand (Abbildung 2). Konformer **1tt** liegt energetisch 1,1 kcal mol⁻¹ (inklusive Nullpunktsschwingungsenergiekorrektur, ZPVE, angegeben als ΔH_0) höher als **1ct**, ist C_{2v}, symmetrisch und hat einen ¹A₁ elektronischen Grundzustand. Die Aktivierungsbarriere der *s-cis* – *s-trans* Isomerisierung **1ct** → **1tt** beträgt nur +4,1 kcal mol⁻¹. Das **1cc** Konformer liegt 2,8 kcal mol⁻¹ über **1ct** und ist damit am wenigsten stabil. Der Vergleich des experimentell gemessenen IR-Spektrums mit den berechneten Spektren von **1ct**, **1tt** und **1cc** zeigt, dass sich tatsächlich

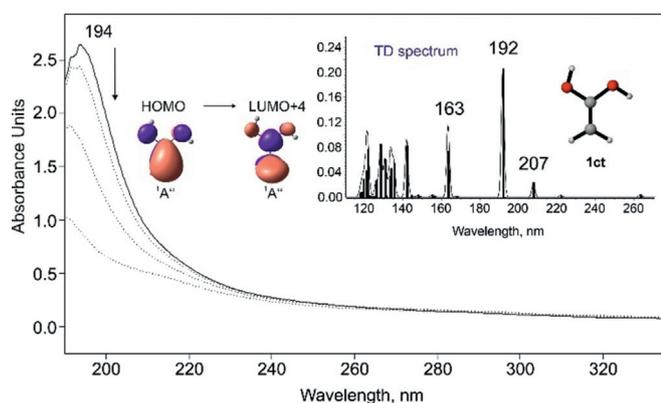


Abbildung 2. Durchgezogene Linie: UV/Vis-Spektrum von **1** matrixisoliert bei 10 K in festem Argon. Gestrichelte Linien: Photochemie von **1** nach Belichtung mit $\lambda = 254$ nm für 1, 5 und 15 min in festem Argon bei 10 K. Einschub: Berechnete [TD-B3LYP/6-311++G(2d,2p)] elektronische Übergänge von **1**.

Konformer **1ct** bevorzugt bei der Decarboxylierung von **2** bildet, da es im experimentellen Spektrum keine Anzeichen für die Bildung von **1tt** oder **1cc** direkt nach der Pyrolyse gibt.

Die Belichtung der in Argon isolierten Pyrolyseprodukte mit 254 nm führt zu einem kompletten Verschwinden der IR-Banden von **1ct** und dem Erscheinen neuer IR-Signale. Während der Photolyse bilden sich gleichzeitig zwei verschiedene Spezies. Ein neuer Satz an IR-Banden (Abbildung 1) kann durch Vergleich mit einem aufgenommenen Matrixisoliationsvergleichsspektrum leicht **3t**, dem [1,3]H-Migrationsprodukt von **1**, zugeordnet werden. Nach UV-Bestrahlung ($\lambda = 254$ nm) von matrixisoliertem **1ct** tritt neben den IR-Banden von **3t** zusätzlich eine starke Bande bei 2138 cm^{-1} neu in Erscheinung. Durch Isotopensubstitution verschiebt sich die Bande um -27 cm^{-1} (berechnet: -24 cm^{-1} in d_2 -**4**) und kann daher der C=O-Streckschwingungsmode von Keten (**4**), dem Dehydratisierungsprodukt von **1**, zugeordnet werden.^[48]

Neben der IR-Analyse haben wir zur Identifizierung von **1ct** auch die UV/Vis-Spektroskopie herangezogen. Das UV/Vis-Spektrum von matrixisoliertem **1ct** zeigt eine starke Absorptionsbande mit einem Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 194$ nm. In Übereinstimmung mit den vorherigen IR-Untersuchungen verschwindet die Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 194$ nm durch UV-Bestrahlung ($\lambda = 254$ nm). Die starke Absorption bei 194 nm stimmt sehr gut mit dem berechneten Wert von 192 nm ($f = 0.206$) auf TD-B3LYP/6-311++G(2d,2p) überein. Basierend auf den berechneten Orbitalen handelt es sich bei der Absorption bei 194 nm um einen $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang (Abbildung 2).

Die Potentialhyperfläche (PES) für die Isomerisierungen von **1ct** wurde computerchemisch auf AE-CCSD(T)/cc-pCVTZ Niveau untersucht (Abbildung 3). Es gibt zwei naheliegende Möglichkeiten, wie die Isomerisierung von **1ct** ablaufen könnte. Der erste Reaktionspfad beschreibt die intramolekulare [1,3]H-Verschiebung (Keto-Enol-Tautomerisierung) ausgehend von einer Hydroxylgruppe hin zu dem Methylenkohlenstoffatom unter Bildung von **3** mit einer Reaktionsbarriere (**TS3**) von $44.6\text{ kcal mol}^{-1}$. Der zweite Reaktionspfad beschreibt die Bildung von **4** und Wasser

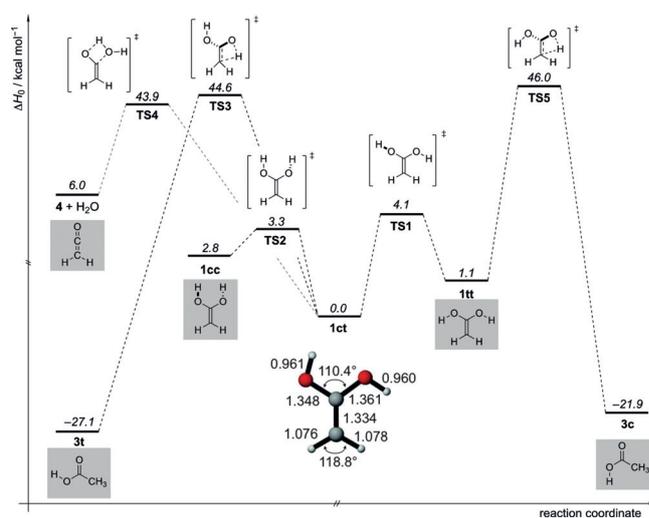


Abbildung 3. Potentialhyperflächenprofil (ΔH_0) in kcal mol^{-1} der Reaktionen von Enol **1** auf AE-CCSD(T)/cc-pCVTZ Niveau.

ausgehend von **1ct** über eine Barriere (**TS4**) von $43.9\text{ kcal mol}^{-1}$. Die Bildung von **3t** als auch **4** konnte in unseren Photolyseexperimenten beobachtet werden. Beide Reaktionspfade sind nahezu isoenergetisch, die Barriere für die Bildung von **3c** ist nur etwa 0.7 kcal mol^{-1} höher. Während der Pyrolyse steht sehr wahrscheinlich schon genügend Energie zur Verfügung, sodass die beiden oben beschriebenen Reaktionen bereits in der Gasphase ablaufen, da direkt nach der Pyrolyse schon charakteristische Banden von **3t** und **4** im IR-Spektrum beobachtet wurden (Abbildung S1). Die experimentell beobachteten Produkte werden durch unsere computerchemischen Berechnungen gestützt.

Im Gegensatz zu Hydroxycarbenen^[49,50] kann eine quantenmechanische H-Tunnelreaktion (QMT) von **1ct** zu **3t** ausgeschlossen werden, da nach drei Tagen im Dunkeln keine Signalzunahme von **3t** beobachtet werden konnte. Das Matrixspektrum von **1ct** blieb unverändert, da die Reaktionsbarriere schlichtweg zu hoch und zu breit ist, um H-Tunneln unter den gegebenen Umgebungsbedingungen zu ermöglichen. Die [1,3]H-Verschiebungsreaktion ist mit einer berechneten Tunnelhalbwertszeit von mehreren Millionen Jahren verbunden, wodurch sich QMT ausschließen lässt.

Übereinstimmend mit früheren Vorschlägen (siehe oben) deuten unsere Befunde auf eine Rolle von 1,1-Ethendiol in der Chemie im extraterrestrischen Raum oder der präbiotischen Erde hin. Unsere Ergebnisse zeigen, dass **1** als beobachtbares Molekül im interstellaren Medium in Betracht gezogen werden sollte. Die Bildung von **1** könnte durch die exotherme Reaktion (6 kcal mol^{-1} , Abbildung 3) von Keten mit Wasser in Eispartikeln stattfinden. Die Existenz von Keten in interstellaren Wolken wurde bereit verifiziert.^[51] Die Bildung von Carbonsäuren durch die Hydratisierung von Keten in Lösung ist bekannt. Die berechnete Reaktionsbarriere für diese Hydratisierung ist mit $\approx 38\text{ kcal mol}^{-1}$ allerdings für eine Reaktion unter interstellaren Bedingungen zu hoch. Allerdings könnte die Reaktion oberflächenkatalysiert auf Eis- (zusätzliche Wassermoleküle verringern die Reaktionsbarriere für solche Prozesse signifikant)^[52,53] oder in Staubpartikeln in interstellaren Wolken ablaufen. Im Ge-

gensatz zur Essigsäure, die bereits spektroskopisch in molekularen Gaswolken identifiziert wurde,^[54] stellt **1** das reaktivere und damit energetisch höher liegende Tautomer der Essigsäure dar, das bei der Bildung biologisch relevanter Moleküle involviert sein könnte. In Zukunft werden weitere Studien mit **1** durchgeführt, um dessen Reaktivität und Rolle in der präbiotischen Chemie besser zu verstehen.

Danksagung

Diese Arbeit wurde durch die Volkswagenstiftung („What is Life“ grant 92 748) gefördert.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Enol · Matrixisolation · Photochemie · Präbiotische Chemie

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5577–5580
Angew. Chem. **2020**, *132*, 5625–5628

- [1] S. E. Biali, D. A. Nugiel, Z. Rappoport, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 846–852.
- [2] F. Jiménez-Cruz, H. Ríos-Olivares, J. L. García-Gutiérrez, L. F. Mar, *J. Mol. Struct.* **2015**, *1101*, 162–169.
- [3] J. I. K. Almstead, B. Urwyler, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 954–960.
- [4] B. Urwyler, J. Wirz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 790–792; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 807–809.
- [5] J. Andraos, Y. Chiang, A. J. Kresge, V. V. Popik, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8417–8424.
- [6] Y. Chiang, A. J. Kresge, P. Pruszynski, N. P. Schepp, J. Wirz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 792–794; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 810–812.
- [7] P. O'Neill, A. F. Hegarty, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 744–745.
- [8] B. M. Allen, A. F. Hegarty, P. O'Neill, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 2733–2736.
- [9] B. M. Allen, A. F. Hegarty, P. O'Neill, M. T. Nguyen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, 927–934.
- [10] J. Frey, Z. Rappoport, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5182–5191.
- [11] J. Frey, Z. Rappoport, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5169–5181.
- [12] S. Sklenák, Y. Apeloig, Z. Rappoport, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10359–10364.
- [13] H. Yamataka, Z. Rappoport, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9818–9828.
- [14] J. P. Guthrie, *Can. J. Chem.* **1993**, *71*, 2123–2128.
- [15] J. P. Guthrie, Z. Liu, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 1395–1398.
- [16] J. Andraos, A. J. Kresge, M. R. Peterson, I. G. Csizmadia, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1991**, *232*, 155–177.
- [17] J. Gao, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1996**, *370*, 203–208.
- [18] A. F. Hegarty, P. O'Neill, *The chemistry of enols. Enols of carboxylic acids and esters*, Wiley, New York, **1990**, S. 639–650.
- [19] K. Sung, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1999**, *468*, 105–117.
- [20] R. E. Rosenberg, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5562–5567.
- [21] E. Knoevenagel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, *31*, 2596–2619.
- [22] K. Miyamoto, H. Ohta in *Future Directions in Biocatalysis* (Hrsg.: T. Matsuda), Elsevier Science B.V., Amsterdam, **2007**, S. 305–343.
- [23] P. R. Rablen, K. H. Bentrup, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2142–2147.
- [24] J. K. Mukhopadhyaya, S. Sklenak, Z. Rappoport, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1325–1336.
- [25] J. Andraos, Y. Chiang, C. G. Huang, A. J. Kresge, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10605–10610.
- [26] F. Tureček, S. Vivekananda, M. Sadflek, M. Poláček, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13282–13289.
- [27] H. Schwarz, D. H. Williams, C. Westdmiotis, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7052–7055.
- [28] M. Paul, K. Peckelsen, T. Thomulka, J. Neudoerfl, J. Martens, G. Berden, J. Oomens, A. Berkessel, A. J. H. M. Meijer, M. Schaefer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 16591–16600.
- [29] S. Saito, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *42*, 399–402.
- [30] B. J. Levandowski, R. T. Raines, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 6432–6436.
- [31] K. Shayan, A. Nowroozi, *J. Theor. Comput. Chem.* **2017**, *16*, 1750034.
- [32] M. Monge-Palacios, E. Grajales-Gonzalez, S. M. Sarathy, *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 9792–9805.
- [33] K. Sung, T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3043–3048.
- [34] S. Attia, M.-C. Schmidt, C. Schroeder, P. Pessier, S. Schauer-mann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 16659–16664; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 16901–16906.
- [35] B. E. Turner, A. J. Apponi, *Astrophys. J.* **2001**, *561*, L207–L210.
- [36] J. Wang, Y. Li, T. Zhang, Z. Tian, B. Yang, K. Zhang, F. Qi, A. Zhu, Z. Cui, C.-Y. Ng, *Astrophys. J.* **2008**, *676*, 416–419.
- [37] A. Ricardo, M. A. Carrigan, A. N. Olcott, S. A. Benner, *Science* **2004**, *303*, 196.
- [38] A. J. Coggins, M. W. Powner, *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 310–317.
- [39] D. U. Andrews, B. R. Heazlewood, A. T. Maccarone, T. Conroy, R. J. Payne, M. J. T. Jordan, S. H. Kable, *Science* **2012**, *337*, 1203–1206.
- [40] A. E. Clubb, M. J. T. Jordan, S. H. Kable, D. L. Osborn, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3522–3526.
- [41] X. Lei, W. Wang, J. Cai, C. Wang, F. Liu, W. Wang, *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123*, 3205–3213.
- [42] J. M. Simmie, H. J. Curran, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 7834–7845.
- [43] S. So, U. Wille, G. da Silva, *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48*, 6694–6701.
- [44] G. da Silva, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7523–7525; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7685–7687.
- [45] H. E. Zimmerman, T. W. Cutshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2893–2896.
- [46] Y. Chiang, A. J. Kresge, V. V. Popik, N. P. Schepp, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10203–10212.
- [47] E. M. S. Maçõas, L. Khriachtchev, M. Pettersson, R. Fausto, M. Räsänen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16188–16189.
- [48] C. B. Moore, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2816–2829.
- [49] P. R. Schreiner, H. P. Reisenauer, D. Ley, D. Gerbig, C.-H. Wu, W. D. Allen, *Science* **2011**, *332*, 1300–1303.
- [50] P. R. Schreiner, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15276–15283.
- [51] B. E. Turner, *Astrophys. J.* **1977**, *213*, L75–L79.
- [52] S. Ghoshal, M. K. Hazra, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 2385–2392.
- [53] M. Kumar, D. H. Busch, B. Subramaniam, W. H. Thompson, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 5020–5028.
- [54] D. M. Mehringer, L. E. Snyder, Y. Miao, F. J. Lovas, *Astrophys. J.* **1997**, *480*, L71–L74.

Manuskript erhalten: 7. Dezember 2019
Akzeptierte Fassung online: 3. Januar 2020
Endgültige Fassung online: 12. Februar 2020