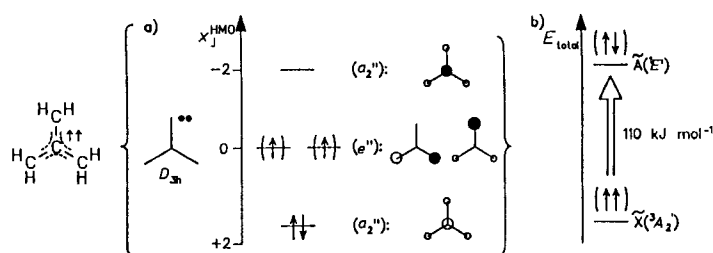


Das Triplett-Diradikal Tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-oxo-phenyl)methan: Struktur im Kristall sowie Spin- und Ladungsverteilung**

Von Hans Bock*, Andreas John, Zdenek Havlas und Jan W. Bats

Gewidmet Professor Rudolf Zahradnik

Trimethylenmethan lässt sich durch γ -Bestrahlung eines Methylencyclopropan-Einkristalles bei 77 K in diesem erzeugen und ist nach ESR-spektroskopischen Untersuchungen ein axialsymmetrisches Triplett-Diradikal^[1a]. Dies wird vereinfachend auf sein alternierendes π -System von D_{3h} -Symmetrie mit zwei entarteten e'' -Molekülorbitalen zurückgeführt^[1b], welche entsprechend dem Pauli-Prinzip mit jeweils einem Elektron gleichen Spins besetzt sind (Schema 1 a). Die Energiedifferenz zwischen dem Triplett-Grundzustand $\tilde{X}(^3A_2)$ und dem ersten angeregten Singulett-Zustand $\tilde{A}(^1E')$ beträgt nach ab-initio-GVB/CI-Berechnungen 110 kJ mol^{-1} ^[1c] (Schema 1 b).



Schema 1. a) Topologische (HMO-)π-Eigenwertkoeffizienten x_j^{HMO} sowie zugehörige Orbitaldiagramme von Trimethylenmethan. b) ab-initio-GVB/CI-Gesamtenergiedifferenz zwischen Triplett-Grundzustand $\tilde{X}(^3A_2)$ und erstem angeregten Singulett-Zustand $\tilde{A}(^1E')$.

Zahlreiche paramagnetische Verbindungen gleichen Strukturtyps sind ESR/ENDOR-spektroskopisch (ESR = Elektronenspinresonanz, ENDOR = Elektron-Kern-Doppelresonanz) charakterisiert worden^[2a], darunter die tiefviolette Titelverbindung, das sogenannte Yang-Diradikal **1**^[2b,c]. Es ist in dreistufiger Synthese aus 2,6-Di-*tert*-butyl-4-lithiophenoxy(trimethyl)silan und Diethylcarbonat^[2d, 5a] zugänglich [Gl. (a)].

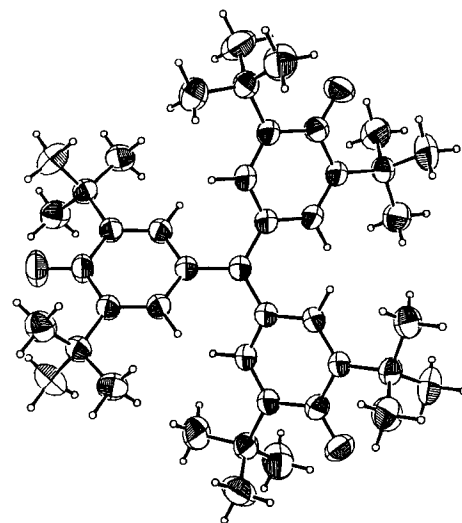
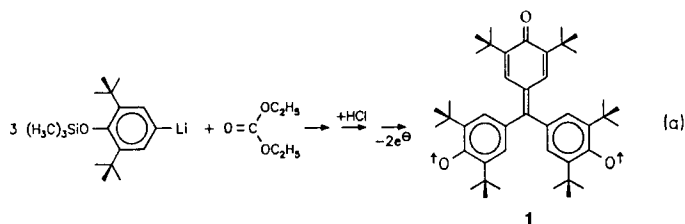


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Oben: Aufsicht in x -Richtung (50% thermische Ellipsoide); unten: Molekülgerüst (ohne *tert*-Butyl-Substituenten) mit zweizähliger Achse C_2 und wesentlichen mittleren Bindungslängen [pm] und -winkeln (Standardabweichungen $\pm 1 \text{ pm}$ bzw. $\pm 0.5^\circ$).

um das C-Zentrum 120° und die CC-Abstände jeweils 144 pm . Die Sechsringe sind mit alternierenden CC-Bindungslängen von 142 , 136 und 147 pm und Innenwinkeln von 118 , 123 , 118 und 120° erheblich chinoid verzerrt. Die mittleren CO-Abstände von 124 pm übertreffen die elektronenreicher Chinone^[6] und nähern sich denen des Fluorennon-Radikalanion-Dimers von 128 pm ^[6]; die Sauerstoffzentren sollten daher partiell negativ geladen sein. Darüber hinaus verdeutlicht die Struktur des Diradikals **1** im Triplett-Grundzustand die abschirmende und kinetisch stabilisierende Umhüllung durch die sechs *tert*-Butyl-Substituenten (Abb. 1). Die Struktur von **1** ähnelt der des Diphenylen-Mo-

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. A. John
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, W-6000 Frankfurt am Main 50

Dr. Z. Havlas
Institut für Organische Chemie und Biochemie der
Tschechischen Akademie der Wissenschaften,
Prag (Tschechische Republik)

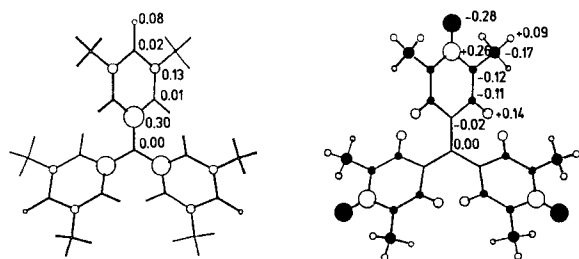
Dr. J. W. Bats
Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt

[**] Strukturen ladungsgestörter und räumlich überfüllter Moleküle, 25. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 24. Mitteilung. H. Bock, J. Meuret, K. Ruppert, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

noradikals Galvinoxyl $[\text{HC}(\text{C}_6\text{H}_2\text{tBu}_2\text{O})_2]^\bullet$ ^[8], lediglich der Phenyl-Verdrillungswinkel ist mit 12° hier geringer. Im Kristallgitter liegen die einzelnen Triplett-Diradikale infolge Einlagerung des Lösungsmittels Hexan in die Zwischenräume bei der Kristallisation^[5a] isoliert vor^[5b].

Von den Strukturparametern (Abb. 1) ausgehend haben wir, teils unter zusätzlicher Geometrieoptimierung, AM1/CI-Berechnungen durchgeführt^[7]. Die (6×6) CI-Wellenfunktion aus 225 Konfigurationen reproduziert die Propeller-Struktur von **1** auch in Details wie den unterschiedlichen Bindungslängen und den Innenwinkeln der Sechsringe^[7]. Der erste angeregte Singulett-Zustand $\tilde{A}(^1B)$, welcher bedingt durch Senkrechtstellung ($\omega = 90^\circ$) eines Ringes nur C_{2v} -Symmetrie aufweist, liegt nach den AM1/CI-Bildungsenthalpien $36 \text{ kJ mol}^{-1} = 0.37 \text{ eV}$ über dem Triplett-Grundzustand $\tilde{X}(^3B)$ des C_3 -symmetrischen Triplett-Diradikals. Dieses Ergebnis stimmt mit den ESR/ENDOR-Meßergebnissen^[2a-c] überein und legt nahe, auch Spin- und Ladungsverteilung zu berechnen, die definitionsgemäß^[9] verschiedenartige Eigenschaften der gemeinsamen Elektronenhülle repräsentieren und daher weder gleich noch einander direkt proportional sind^[10].

Bei den für das neutrale Triplett-Diradikal näherungsweise berechneten Spin- und Ladungsverteilungen (Schema 2) überrascht das Ausmaß der Unterschiede: Nahezu die Hälfte



Schema 2. Spindichten $\rho_{n,\pi}^{\text{AM1/CI}}$ (links) und Ladungsordnungen $q_{\mu}^{\text{AM1/CI}}$ (rechts) von **1**.

te des Spins der beiden ungepaarten Elektronen wird an den äußeren Zentren der Trimethylenmethan-Gruppierung (vgl. Schema 1) erwartet, während deren Ladungsordnungen vernachlässigbar kleine Beträge aufweisen sollten. Das verknüpfende Kohlenstoffzentrum liegt infolge Symmetrierniedrigung $D_{3h} \rightarrow D_3$ nicht mehr in einer (Null-)Spin-Knotenfläche (vgl. Schema 1) und weist nach den ESR/ENDOR-Meßergebnissen^[2a-c] eine ^{13}C -Kopplung von -0.86 mT auf. Ausgehend von den für die Nachbarzentren berechneten und bezüglich der Anzahl ungepaarter Elektronen normalisierten AM1/CI-Spindichten^[7] (Schema 2 links: $\rho_c = 0.30$) wird in zufriedenstellender Übereinstimmung nach der Karplus/Fraenkel-Gleichung^[2a] $a_{13\text{C}} = |Q| \rho_c + \sum |Q_{cc'}| \rho_{c'} = [0 + 3 \times (-0.14) \times 0.3]/2 = -0.63 \text{ mT}$ abgeschätzt.

Die Ladungsordnungen (Schema 2 rechts) zeigen entsprechend den effektiven Kernladungen polarisierte Carbonylgruppen mit partiell negativer Ladung an den Sauerstoff- und partiell positiver Ladung an den Kohlenstoffzentren sowie negativ geladene *ortho*- und *meta*-Ringzentren, welche zum Teil die Elektronendonorkwirkung der *tert*-Butyl-Substituenten widerspiegeln.

Strukturbestimmungen der zu Unrecht oft als „exotisch“ eingestuft Diradikale^[4] liefern somit insbesondere bei lokaler Gitterpackung ohne intermolekulare Kontakte^[5b] interessante Informationen über das paramagnetische Einzelmolekül, welche die ESR/ENDOR-Messungen in Lösung oder in Tieftemperatur-Gläsern^[2a-c] ergänzen und als Ausgangspunkt für quantenchemische Berechnungen dienen

können. Aus diesen Gründen sind weitere Strukturuntersuchungen bekannter Diradikale mit Triplett-Grundzustand wünschenswert, für die sich beispielsweise das sterisch weniger abgeschirmte 6-Chlor-2,4-bis(*N,N*-diphenylhydrazyl)-1,3,5-benzoltricarbonitril anbietet, von dem dunkelgrüne Einkristalle mit metallischem Glanz gezüchtet werden können^[11].

Eingegangen am 27. August 1992 [Z 5540]

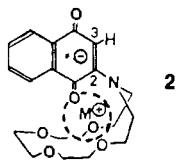
- [1] a) O. Claesson, A. Lund, T. Gillbro, T. Ichikawa, O. Edlund, H. Yoshida, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 1463, zit. Lit.; b) E. Heilbronner, H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Verlag Chemie, Weinheim, **1978**; c) J. H. Davis, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4242, zit. Lit.; d) vgl. hierzu auch R. Zahradnik, J. Fabian, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 693–710; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 677–694.
- [2] a) Vgl. beispielsweise H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Electron Nuclear Double Resonance Spectroscopy of Radicals in Solution*, VCH Publishers, New York, **1988**, S. 253–277; b) N. C. Yang, A. J. Castro, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6208; vgl. auch D. Kearns, S. Ehrenson, *ibid.* **1962**, *84*, 739; c) ESR/ENDOR: H. van Willigen, B. Kirste, H. Kurreck, M. Plato, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 759, zit. Lit.; vgl. auch [2a] sowie K. Mukai, K. Ishizu, M. Nakahara, Y. Deguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 3363; d) W. Harter, H. Kurreck, J. Reusch, W. Gierke, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 625.
- [3] Vgl. z.B. a) L. Y. Chiang, R. B. Upasani, H. S. Shen, S. P. Goshorn, C. H. Lee, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 959; b) J. R. Morton, K. F. Preston, Y. Le Page, A. J. Williams, M. D. Ward, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 2222.
- [4] Eine CAS-on-line-Recherche unter den Stichworten „biradical/diradical“ und „crystal structure“ ergab 32 Literaturstellen, davon keine für ein Diradikal mit Triplett-Grundzustand. Beispiele für neuere Kristallstrukturen von Diradikalen mit $S = 0$ (und gegebenenfalls temperaturabhängiger Beimischung von $S = 1$) sind: Achtfach *tert*-butyl-substituiertes 2,5-Dihydro-2,5-di(4-oxo-cyclohexadienyliden)-3,6-di(4-hydroxyphenyl)thieno[3,2-*b*]thiophen (T. Sugimoto, M. Sakaguchi, H. Ando, T. Tanaka, Z. Yoshida, J. Yamauchi, Y. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1893), Bis(1,3,2,4,6-thiaphosphatriazinyl)-1,4-phenylen (K. Bestari, G. Ferguson, J. F. Gallagher, R. T. Oakley, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 442; vgl. auch *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1729). Auch für Chichibadins und Thieles Diradikale ist ein Singulett-Grundzustand nachgewiesen worden (L. K. Montgomery, J. C. Huffmann, E. A. Jurczak, M. P. Grendze, *ibid.* **1986**, *108*, 6004). Für den Komplex $[\text{Fe}^{2+}(\text{mesitylen})_2][\text{C}_3(\text{C}(\text{CN})_2)_3]^-$ mit zwei Hexacyan-[3]radialen-Anionen belegen Festkörper-ESR-Spektren einen Triplett-Grundzustand [3b].
- [5] a) Darstellung von **1** (nach [2d]): Umsetzung des trimethylsilyl-geschützten 2,6-Di-*tert*-butyl-4-bromphenols mit *n*-Butyllithium und Diethylcarbonat in *n*-Hexan unter Zusatz von Tetramethylethylen-diamin (TMEDA). Hydrolyse mit wäßriger Salzsäure in Methanol und Oxidation des isolierten Bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-3,5-di-*tert*-butyl-4-oxo-phenylmethans mit $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in entgastem Wasser/Benzol-Gemisch. Die organische Phase liefert beim Abziehen des Benzols ein violettes Pulver. Kristallzüchtung durch langsames Eindunsten der grünen *n*-Hexan-Lösung ergibt nach 2 d tiefviolette Rhomben. Aufgelöst in Toluol werden bei Raumtemperatur als ESR-Daten $g \approx 2.0046$ und $a_{\text{H}} = 0.087 \text{ mT}$ für das Septett der sechs *ortho*-Ringwasserstoffe gemessen; die Signalintensitäten liefern keinen Hinweis auf das bei einer Monoradikal-Verunreinigung zu erwartende zusätzliche Quintett. b) Kristallstrukturanalyse ($\text{C}_{43}\text{H}_{60}\text{O}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$), $M_r = 711.13 \text{ g mol}^{-1}$, $a = 1150.4(5)$, $b = 1770.0(9)$, $c = 2253.0(2) \text{ pm}$, $\beta = 100.62(2)^\circ$, $V = 4509(5) \times 10^6 \text{ pm}^3$ (298 K), $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.047 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 9.4 \text{ cm}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15 Int. Tab.), Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer. 7055 Reflexe im Bereich $2^\circ < 2\theta < 120^\circ$, davon 3266 unabhängige mit $I > 0$, Strukturauflösung mit direkten Methoden (SHELXS), $N = 3266$, $R_p = 243$, $R = 0.059$, $R_w = 0.056$, $w = 1$. Der Kristall erwies sich als leicht verzwilligt; es werden nur Reflexe aus der 88% des Kristallvolumens betragenden Hauptdomäne gemessen. C/O-Lagen anisotrop verfeinert, H-Lagen des Diradikals durch Differenz-Fourier-Analyse gefunden und auf berechneten Lagen festgehalten; Restelektronendichte $< 0.26 \text{ e}_0 \text{ \AA}^{-3}$. Die Kristallpackung zeigt keine kurzen intermolekularen Kontaktabstände; in den Diradikal-Zwischenräumen finden sich entlang einer zweizähligen Achse fehlgeordnete *n*-Hexan-Moleküle. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-71 514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56969, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] Vgl. H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 560, zit. Lit.
- [7] a) Die Berechnungen wurden mit dem Programm SCAMP 4.1 (T. Clark, Universität Erlangen) auf einer IBM-RISC-6000 durchgeführt und für das Triplett-Diradikal eine CI-Wellenfunktion $(6 \times 6, 225 \text{ Konfigurationen})$

verwendet. Die Matrixelemente $P_{\mu\mu} = \sum_K a_K^2 P_{\mu\mu}^K$ der Konfigurationen K liefern für die einzelnen Zentren X nach $P_{XX}^{\text{Spin}} = \sum_{\mu} P_{\mu\mu}^{\text{Spin}}$ die Spinpopulationen und nach $P_{XX} = \sum_{\mu} P_{\mu\mu} - Z_X$ die Ladungsordnungen. Die Strukturen sind zusätzlich geometrieoptimiert worden. b) Triplett-Grundzustand (D_3): $\Delta H_{\text{AM1/Cl}}^{\text{AM1/Cl}} = 42 \text{ kJ mol}^{-1}$, $d_{\text{C}\cdots\text{C}} = 143 \text{ pm}$, $\omega = 29^\circ$, Ringe: $d_{\text{CC}} = 145, 137, 150 \text{ pm}$, CCC = 117, 124, 120, 118° , Eigenwert $\epsilon_j(e'')$: -5.56 eV . Erster angeregter Singulett-Zustand (C_2): $\Delta H_{\text{AM1/Cl}}^{\text{AM1/Cl}} = 78 \text{ kJ mol}^{-1}$, $d_{\text{C}\cdots\text{C}} = 147, 147, 136 \text{ pm}$, $\omega = 30, 30, 90^\circ$, Eigenwerte $\epsilon_j = -5.40, -5.68 \text{ eV}$. c) Closed-shell-Singulett-Zustand (C_2): $\Delta H_{\text{AM1}}^{\text{AM1}} = 144 \text{ kJ mol}^{-1}$, $d_{\text{C}\cdots\text{C}} = 146, 146, 134 \text{ pm}$, $\omega = 30, 30, 90^\circ$, Eigenwerte $\epsilon_j = -2.94 \text{ eV}$ (unbesetzt), -7.89 eV (doppelt besetzt).

[8] D. E. Williams, *Mol. Phys.* **1969**, *16*, 145.

[9] Vgl. W. Kutzelnigg, *Einführung in die Theoretische Chemie*, Bd. 1 und 2, Verlag Chemie, Weinheim, **1975** bzw. **1978**.

[10] Der oft komplexe Zusammenhang von Spin- und Ladungsverteilung läßt sich an den Kontaktionenpaaren des [15]Krone-5-2-aminonaphthosemichinon-Radikalanions **2** erläutern, welches wie die Titelverbindung **1** einen chinoiden Sechsring aufweist. Alkalimetall-Gegenkationen M^\oplus polarisieren



infolge ihrer verschiedenen effektiven Ionenladungen die kronenseitige Carbonylgruppe unterschiedlich stark, und es resultieren daher am Carbonylsauerstoff von Cs^\oplus zu Li^\oplus zunehmende negative Partialladungen. Die ENDOR-spektroskopisch bestimmten Ringprotonenkopplungen $a_{\text{H},3}$ belegen, daß die Spindichte im Chinon-Sechsring mit steigender negativer Partialladung am Sauerstoff-Zentrum zunimmt (Schema 2) und dessen Spinauteil daher sinkt (H. Bock, B. Hierholzer, F. Vögtle, G. Hollmann, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 57).

[11] J. Bretschneider, K. Wallenfels, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1063.

Enantioselektive Synthese von α -Aminoacetalen und α -Aminosäuren durch nucleophile 1,2-Addition an Diethoxyacetaldehyd-SAMP-Hydrazon**

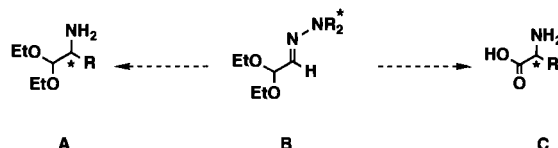
Von Dieter Enders*, Rudolf Funk, Martin Klatt, Gerhard Raabe und Eric R. Hovestreydt

Professor Joachim Goerdeler zum 80. Geburtstag gewidmet

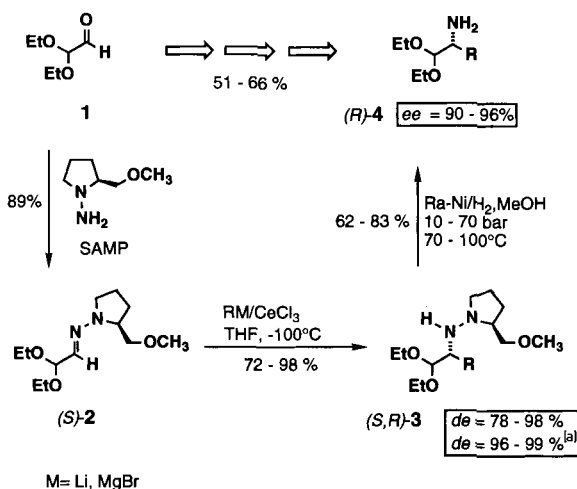
Geschützte, enantiomerenreine α -Aminoaldehyde sind aufgrund ihrer doppelten Funktionalität und der daraus resultierenden breiten Anwendbarkeit als chirale Synthesebausteine von großem Interesse^[1]. Während Synthesen und Anwendungen *N*-geschützter α -Aminoaldehyde gut beschrieben sind^[1], haben die carbonylgeschützten Analoga noch wenig Beachtung gefunden^[2–6]. Die gängigen Synthesen Carbonyl- und *N*-geschützter α -Aminoaldehyde gehen in der Regel von den natürlich vorkommenden α -Aminosäuren aus. Erst in jüngster Zeit sind asymmetrische Synthesen carbonylgeschützter α -Aminoaldehyde bekannt geworden^[7–9]. Die Addition von Organometallverbindungen an die CN-Doppelbindung^[10] von Iminen^[11], Acyliminen^[12], Nitronen^[13], Sulfenimininen^[14], Sulfonyliminen^[15], Sulfoxyimi-

nen^[16], Oximethern^[17] und Hydrazonen^[8, 9, 18–21] ist hierbei eine häufig benutzte Methode, um die Aminfunktion zu generieren, wobei man immer häufiger auf Organolanthanoidverbindungen zurückgreift^[22].

Wir berichten nun über eine enantioselektive Synthese von α -Aminoacetalen **A** ausgehend von α -SAMP- oder RAMP-Hydrazoneacetalen **B**. Schlüsselschritt ist die diastereoselektive nucleophile 1,2-Addition von Organocer- und Organolithiumverbindungen an die Hydrazone-Doppelbindung. Durch oxidative Transformation der Acetal- in eine Säuregruppierung eröffnet sich damit auch ein neuer, hochenantioselektiver Zugang zu α -Aminosäuren **C**.



Die Reaktion von Diethoxyacetaldehyd **1**^[23] mit SAMP^[24] liefert in sehr guter Ausbeute das SAMP-Hydrazone (*S*)-**2**, das bei -100°C mit Organocer- und Organolithiumverbindungen in Tetrahydrofuran (THF) umgesetzt wird. Die Organocerverbindungen erhält man nach einem Verfahren von Imamoto et al.^[25], bei dem wasserfreies CeCl_3 in Tetrahydrofuran mit entsprechenden Organolithium- oder Grignard-Verbindungen umgesetzt wird. Die in sehr guten Ausbeuten (72–98%) und sehr hohen Diastereomerenüberschüssen (78–98%) verlaufenden 1,2-Additionen liefern nach wäßriger Aufarbeitung die empfindlichen Hydrazine (*S,R*)-**3**. Nach chromatographischer Abtrennung des Unterschußdiastereomers werden die nahezu diastereomerenreinen Hydrazine (*S,R*)-**3** mit Raney-Nickel/Wasserstoff in Methanol zu den α -Aminoacetalen (*R*)-**4** reaktiv gespalten. Das chirale Hilfsamin (*S*)-2-Methoxymethylpyrrolidin (SMP, Rückgewinnung des Auxiliars) wird chromatographisch abgetrennt, und durch anschließende Kugelrohrdestillation erhält man die farblosen α -Aminoacetale (*R*)-**4** in reiner Form (Schema 1, Tabelle 1).



Schema 1. Enantioselektive Synthese von α -Aminoacetalen **4**. RM/CeCl₃ wird im Überschuß (5 Äquiv.) eingesetzt. [a] Nach Chromatographie.

Die hydrogenolytischen N-N-Bindungsspaltungen der Hydrazine (*S,R*)-**3** verlaufen unter geringer Racemisierung, so daß die Enantiomerenüberschüsse leicht unterhalb der Diastereomerenüberschüsse liegen. Bei der Hydrogenolyse der

[*] Prof. Dr. D. Enders, Dr. R. Funk, Dipl.-Chem. M. Klatt, Dr. G. Raabe
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, W-5100 Aachen

Dr. E. R. Hovestreydt
Siemens AG, W-7500 Karlsruhe 21

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Sie enthält wesentliche Teile der Dissertation von R. F., Technische Hochschule Aachen, **1990**. Wir danken den Firmen Degussa AG, BASF AG, Bayer AG und Hoechst AG für Chemikalienspenden. – SAMP = (*S*)-1-Amino-2-methoxymethylpyrrolidin.