



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

211385  
(11) (B2)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
A 01 N 37/10

- (22) Přihlášeno 14 09 76  
(21) [PV 6481-80]  
(32) (31) (33) Právo přednosti od 16 09 75  
(38011-75) Velká Británie  
(40) Zveřejněno 30 06 81  
(45) Vydáno 15 07 84

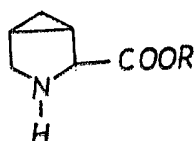
(72)  
Autor vynálezu KERR MICHAEL WILLIAM, BORDEN (Velká Británie)

(73)  
Majitel patentu SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B. V., HAAG  
(Nizozemsko)

## (54) Způsob sterilizace samčích prašníků

1

Způsob selektivní sterilizace samčích prašníků rostlin, zejména malozrnných obilovin, při kterém se rostliny ošetřují heterocyklickou sloučeninou vzorce



kde znamená R atom vodíku, alkalického kovu nebo kovu alkalické země, amonium, alkylamonium, jehož alkyl nebo alkyly obsahují nejvýše 6 atomů uhlíku, nebo alkyl nejvýše s 10 atomy uhlíku, popřípadě prostředkem, který jakožto účinnou látku tuto sloučeninu obsahuje. Rostliny se ošetřují v růstovém stavu mezi pozdním odnožováním a objevením se klasu. Pro ošetřování se používá dávky 0,05 až 2,0 kg/ha. Popřípadě používané směsi obsahují účinné látky 50 až 1500 ppm.

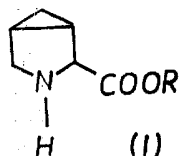
2

Vynález se týká způsobu sterilizace samčích prašníků rostlin, zejména rostlin obilovin.

S cílem získat hybridní osiva poskytující vysoký výnos, šlechtitelé provádějí křížové opylování osiv pečlivě vybraných rodičovských rostlin, operace, která je náročná na čas a vyžaduje vysoce specializovaný personál, zejména v případě malozrnných obilovin, které mají hermafroditní květy a obvykle se samoopylují. Obecně řečeno, malozrnné hybridy obilovin mohou být získány pouze tehdy, jestliže se dokonale zabrání samoopylení a v praxi se toho dosahuje tím, že se z obilných květů odstraní ručně samčí prašníky. V souhlase s tím, kdyby květy mohly být ošetřeny tím způsobem, že samčí prašníky by byly sterilizovány, aniž by byla ovlivněna samičí fertilita, znamenalo by to značný pokrok v semenářském šlechtitelství.

Nyní byla nalezena skupina heterocyklických sloučenin, která se po aplikaci na rostliny a zejména na malozrnné obiloviny selektivně sterilizuje samčí prašníky.

Vynález poskytuje způsob sterilizace samčích prašníků rostlin, který spočívá v tom, že se na rostliny působí heterocyklickou sloučeninou obecného vzorce I,



ve kterém

R znamená vodík, alkalický kov, kov alkalické zeminy, amonium, alkylamonium, jehož alkylová skupina nebo skupiny výhodně obsahují nejvýše 6 uhlíkových atomů, nebo alkyl o 10 uhlíkových atomech, výhodně až o 4 uhlíkových atomech,

a to v jejich růstovém stadiu mezi pozdním odnožováním a objevením se klasu, buď dávkou sloučeniny výše uvedeného obecného vzorce I 0,05 až 2,0 kg/ha, nebo přípravkem (směsí) s obsahem 50 až 1500 ppm sloučeniny výše uvedeného obecného vzorce I.

V případě, že R znamená iont kovu, je to výhodně iont sodíku neb draslíku, je-li to však žádoucí, může být použito jiných iontů kovů.

Způsobem podle vynálezu se výhodně působí na malozrnné obiloviny sloučeninou obecného vzorce I, ve kterém R znamená vodík, alkalický kov, kov alkalické zeminy, amonium, alkylamonium o alkylu nebo alkylech nejvýše s 6 uhlíkovými atomy, nebo alkyl nejvýše o 10 uhlíkových atomech, s výhodou nejvýše o 4 uhlíkových atomech.

Na rostliny obilovin se zejména působí 2-karboxy-3,4-methan-pyrrolidinem nebo 2-methoxykarbonyl-3,4-methan-pyrrolidinem.

Heterocyklické sloučeniny mohou být aplikovány rostlinám v různých stadiích jejich

vývoje, vhodně během období mezi stadiem druhého kolénka rostliny a právě před objevením klasu, tj. během období růstu stébla rostliny. Po aplikaci v této době dochází v podstatě k úplné sterilizaci samčích prašníků.

Sloučeniny se výhodně aplikují malozrnným obilninám, jako jsou pšenice, ječmen, oves, žito, rýže a proso, mohou však být aplikovány též velkozrnným obilninám, jako kukuřice a sorghum.

Sloučeniny mohou být aplikovány na rostliny jako takové, avšak, jak je obvyklou praxí při aplikaci chemikálií na rostliny, je výhodné aplikovat sloučeninu ve formě směsi, která zahrnuje mimo sloučeninu rovněž nosič nebo povrchově aktivní činidlo nebo nosič i povrchově aktivní činidlo.

Bylo rovněž zjištěno, že v případě, kdy se heterocyklická sloučenina obecného vzorce I aplikuje jako sterilizační prostředek, může vyvolávat rovněž potlačení vegetativního růstu takto ošetřených rostlin. Například bylo pozorováno zřetelné zmenšení prodlužování stébel pšeničných rostlin po ošetření pšeničných rostlin sloučeninami podle vynálezu obecného vzorce I. Tento jev byl pozorován i u jiných obilovin, jakož i u luštěnin, jako například u lněného semene, u hořčice, cukrovky a sóji. Je jasné, že potlačení vegetativního růstu obilovin ve správném stadiu jejich rozvoje může být velmi výhodné. Například, když se obilí vystaví různým klimatickým podmínkám a změnám, stává se vůči nim méně citlivým.

Dosáhnout sterilizace samčích prašníků, stejně jako vegetativního růstu aplikací pouze jedné chemické sloučeniny, může být velmi užitečné.

Dávkování heterocyklické sloučeniny aplikované na rostliny, s cílem vyvolat samčí sterilitu, se může pohybovat v širokém rozmezí, avšak účinných výsledků u obilnin bylo dosaženo použitím dávek v rozmezí od 0,05 kg/ha do 2,00 kg/ha. Směsi obsahující 50 až 1500 ppm heterocyklické sloučeniny jsou pro tento účel velmi vhodné. Potlačování růstu může být vhodně dosaženo aplikací dávek v rozmezí od 0,05 kg/ha do 8,00 kg/ha; úspěšných výsledků bylo dosaženo dávkami v rozmezí od 0,1 kg/ha do 2 kg/ha.

Názvem „nosič“ zde užívaným se míní materiál, který může být anorganického, organického a syntetického nebo přirozeného původu, se kterým se mísí účinná sloučenina nebo se převádí ve formu, aby byla usnadněna aplikace na rostlinu, semeno, půdu a jiný předmět, který má být ošetřen, nebo na jeho skladování, přepravu nebo manipulaci s ním. Nosič může být v pevné nebo tekuté formě. Jako nosič může být použit některý z materiálů používaných obvykle při výrobě aplikačních forem herbicidů.

Vhodnými pevnými nosiči jsou přirozené a syntetické hlinky a křemičitany, například přirozené kysličníky křemičité, jako infuzoriové hlinky; křemičitany hořečnaté, napří-

klad talky; křemičitany hořečnatohlinité, například attapulgit a vermikulity; křemičitany hlinité, například kaolinity, montmorillonity a slídy; uhlíčitany vápenaté, síran vápenatý; syntetické hydratované oxidy křemíku a syntetické křemičitany vápenaté nebo hlinité; prvky, například uhlík a síra; přirozené a syntetické pryskyřice, jako například kumaronové pryskyřice, polyvinylchlorid a styrenové polymery s kopolymery; pevné polychlorované fenoly; živice, vosky, například včelí vosk, parafinový vosk a chlorované minerální vosky; a pevná hnojiva, například superfosfáty.

Příklady vhodných tekutých nosičů jsou voda, alkoholy, například isopropylalkohol, glykoly; ketony, například aceton, methyl-ethylketon, methylisobutylketon a cyklohexanon; ethery, aromatické uhlovodíky, například benzen, toluen a xylén; ropné frakce, například petrolej, lehké minerální oleje; chlorované uhlovodíky, například chlorid uhlíčitý, perchlorethylen, trichlorethan, včetně ztekucených plynných sloučenin. Často jsou vhodné směsi různých tekutin.

Povrchově aktivním činidlem může být emulgační činidlo, disperzní činidlo nebo smáčedlo; může být neiontového nebo iontového charakteru. Může být použito některého z povrchově aktivních činidel používaných obvykle při výrobě aplikačních forem herbicidů nebo insekticidů. Příklady vhodných povrchově aktivních činidel jsou sodné nebo vápenaté soli polyakrylových kyselin a ligninsulfonových kyselin; kondenzační produkty mastných kyselin nebo alifatických aminů nebo amidů alespoň s 12 uhlíkovými atomy v molekule s ethylenoxidem nebo/a propylenoxidem; sulfáty nebo sulfonáty těchto kondenzačních produktů, soli alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy, výhodně sodných solí, esterů sírové nebo sulfonové kyseliny obsahujících alespoň 10 uhlíkových atomů v molekule, například laurylsíranu sodného, sekundárních alkylsíranů sodných, sodné soli sulfonovaného ricinového oleje a alkylarylsulfonáty sodné, jako dodecylbenzensulfonát sodný a polymery ethylenoxidu a kopolymery ethylenoxidu a propylenoxidu.

Směsi podle vynálezu mohou být převáděny do formy smáčitelných prášků, poprašků, granulí, roztoků, emulgovaných koncentrátů a aerosolů. Smáčitelné prášky obsahují obvykle hmotnostně 25, 50 nebo 70 % toxické složky a obsahují obvykle mimoto pevný nosič, 3 až 10 % disperzního činidla a popřípadě 0 až 10 % stabilizátoru (stabilizátorů) nebo/a jiných přísad, jako penetračních činidel a lepidel. Poprašky mají obvykle formu koncentrátů podobného složení, jako mají smáčitelné prášky, avšak bez disperzního činidla, a jsou ředěny na poli dalším pevným nosičem na směs obsahující obvykle 0,5 až 10 % hmot. toxické složky. Granulky se připravují obvykle o velikosti 10 a 100 BS mesh a mohou být vyráběny aglome-

rační nebo impregnační technologií. Granulky obsahují obvykle hmotnostně 0,5 až 25 % toxické složky o 0 až 10 % přísad, jako stabilizátorů, regulátorů zpomaleného uvolňování a pojidel. Emulgované koncentráty obsahují obvykle navíc rozpouštědlo, a je-li to zapotřebí, další rozpouštědlo, 10 až 50 % hmotnost. objem. toxické složky, 2 až 20 % hmotnost/objem. emulgátorů a 0 až 20 % hmotnost/objem. příslušných přísad, jako stabilizátory penetrační činidla a inhibitory koroze. Koncentráty suspenzí se připravují tak, aby obsahovaly stabilní, nesedimentující tekoucí produkt a obsahují obvykle hmotnostně 10 až 75 % toxické složky, 0 až 15 % disperzních činidel, 0,1 až 10 % činidel podporujících tvorbu suspenzí, jako ochranných koloidů a thixotropních činidel, 0 až 10 % vhodných přísad, jako odpěňovadel, inhibitorů koroze, stabilizátorů, penetračních činidel a lepidel a jako nosič vodu nebo organickou tekutinu, ve které je toxická látka prakticky nerozpustná; některé organické pevné látky nebo anorganické soli mohou být rozpuštěny v nosiči pro zábranu sedimentace nebo jako činidla zamezující vymrzání vody.

Směs podle vynálezu mohou obsahovat i jiné složky, například ochranné koloidy, jako želatinu, kliš, kasein, klovatiny, ethery celulózy a polyvinylalkohol; thixotropní činidla, například bentonity, sodnou sůl kyseliny polyfosforečné; stabilizátory, jako kyselinu ethylendiaminotetraoctovou, močovinu, trifenylofosfát, jiné herbicidy nebo pesticidy; pojidla, například netěkavé oleje.

Vodní disperze a emulze, například směsi získané ředěním smáčivého prášku nebo emulgovaného koncentráty vodou spadají rovněž do rozsahu tohoto vynálezu. Uvedené emulze mohou být typu voda v oleji nebo olej ve vodě a mají hustou „majonézovitou“ konsistenci.

Vynález je vysvětlen dále v následujících příkladech, jejichž terminologie popisující stadia růstu během rozvoje rostlin obilí odpovídá „Plant Pathology“, svazek 3, 1954.

#### Příklad 1

Testy byly prováděny s 2-methoxykarbonyl-3,4-methanpyrrolidinem, označovaným v dalším jako sterilizační činidlo, na rostlinách jarní pšenice odrůdy „Calibri“.

Sterilizační činidlo bylo aplikováno ve dvou stadiích rostlinného vývoje, a to ve:

stadiu 7: stadium druhého kolínka, tj. právě před tím, než klas se stává rozeznatelným jako samostatný orgán;

stadium 10: stadium střední botky, tj. stadium, kde se vytváří klas a je viditelný jako výduť v obklopující listové pochvě.

Skupiny rostlin (20 květináčů, po 3 rostlinách v květináči) ve vývojovém stadiu 7 a 10 byly postříkány roztoky sterilizačního činidla 100 ppm nebo 500 ppm ve vodě s

přídavkem smáčedla (Triton C-155, koncentraci 0,1 %). Byly provedeny rovněž kontrolní pokusy s rostlinami ošetřenými jenom vodou a smáčedlem. Při objevení klasu se umístí nad klasem průsvitný sáček, aby se zabránilo zkříženému opylení z neošetře-

ných klasů. Pšeničným rostlinám je umožněno vyvinout zrna; hodnotí se průměrný počet pšeničných zrn v jednom klase, výsledky těchto hodnocení jsou udány v tabulce I.

Tabulka I

| Číslo pokusu                  | Koncentrace sterilizačního činidla (ppm) | Průměrný počet zrn/klas po ošetření pšeničných rostlin ve |           |
|-------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------|
|                               |                                          | stadiu 7                                                  | stadiu 10 |
| Neošetřené kontrolní rostliny | —                                        | 36,3                                                      | 36,3      |
| 1                             | 0                                        | 34,3                                                      | 32,8      |
| 2                             | 100                                      | 3,4                                                       | 0,5       |
| 3                             | 500                                      | 0                                                         | 0         |

Z pokusů lze vidět, že sterilizační činidlo vyvolává téměř úplnou sterilitu při 100 ppm a dokonalou sterilitu při 500 ppm. Srovnatelné výsledky byly pozorovány při pokusech na poli.

S cílem prokázat, že samičí fertilita nebyla podstatně poškozena, byly samčí sterilní rostliny zkříženy opyleny životaschopným pylem. Semena získaná z tohoto zkříženého opylení se nechala klíčit a z výsledků klíčivosti bylo stanoveno, že osivo bylo 100% životaschopné.

## Příklad 2

Na rostlinách pšenice odrůdy „Dove“ byly provedeny testy s 2-karboxy-3,4-methanpyrrolidinem.

Sloučenina byla aplikována na rostliny ve 2 stadiích vývoje rostlin v období prodlužo-

vání stébla rostliny před objevením se klasu, a to ve:

stadiu 8: je-li právě viditelný poslední list;

stadiu 9: je-li právě viditelný jazýček (ligula) posledního listu.

Skupiny rostlin (po 20 květináčích, po 3 rostlinách v květináči) ve vývojovém stadiu 8 a 9 byly postříkány roztoky sloučeniny 72 ppm a 144 ppm ve vodě a smáčedlo (Noidet P-40; koncentrace 0,1 %). Byly také provedeny kontrolní pokusy, při nichž byly rostliny ošetřeny pouze vodou a smáčedlem. Při objevení se klasu byl nad klasy umístěn průsvitný sáček, aby se zabránilo zkříženému opylení z neošetřených klasů. Rostliny pšenice byly ponechány, aby vyvinuly semena; byl vyhodnocen průměrný počet pšeničných zrn v klase; výsledky tohoto hodnocení jsou uvedeny v následující tabulce II.

TABULKA II

| Číslo pokusu                  | Koncentrace sterilizačního činidla (ppm) | Průměrný počet zrn v klase po ošetření rostlin pšenice ve |           |
|-------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------|
|                               |                                          | stadiu 7                                                  | stadiu 10 |
| Neošetřené kontrolní rostliny | —                                        | 36,3                                                      | 36,3      |
| 1                             | 0                                        | 34,3                                                      | 32,8      |
| 2                             | 72                                       | 0                                                         | 0         |
| 3                             | 144                                      | 0                                                         | 0         |

Tyto výsledky jasně prokazují sterilitu samčích prašníků a v následujících testech zkříženého opylování byla potvrzena samičí životaschopnost jako nedotčená.

## Příklad 3

Testy byly prováděny s 2-karboxy-3,4-me-

thanpyrrolidinem na jarním ječmeni odrůdy Imber.

Sterilizační činidlo bylo aplikováno na rostlinách ve vývojových stadiích 8 a 9, jak je popsáno v předchozích příkladech, s výjimkou, že sterilizační činidlo bylo aplikováno ve formě 100 a 200 ppm roztoku ve vodě. Výsledky jsou udány v následující tabulce III.

TABULKA III

| Číslo pokusu        | Koncentrace sterilizačního činidla (ppm) | Průměrný počet zrn v klase po ošetření rostlin pšenice ve |          |
|---------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------|
|                     |                                          | stadiu 8                                                  | stadiu 9 |
| Neošetřená kontrola | —                                        | 21,2                                                      | 21,2     |
| 1                   | 100                                      | 0,25                                                      | 16,25    |
| 2                   | 200                                      | 0                                                         | 7,95     |

Výsledky jasně prokazují sterilizační působení 2-karboxy-3,4-methan-pyrrolidinu na ječmen.

## Příklad 4

Byly prováděny testy s 2-karboxy-3,5-methanpyrrolidinem na jarní pšenici odrůdy Sappo.

Skupiny rostlin (po 10 květináčích a po 2 rostlinách v květináči) ve vývojových stadiích 8 a 9/10 byly postříkány sterilizačním

činidlem ve formě 50 nebo 100 ppm roztoku ve vodě s přidaným smáčedlem (Nonidet P-40; koncentrace 0,1 %). Byly také provedeny kontrolní testy ošetřením rostlin jenom vodou nebo smáčedlem. Při objevení se klasu byl na klasech umístěn průsvitný sáček pro zamezení zkříženého opylení neošetřenými rostlinami. Rostliny pšenice byly ponechány, aby vyvinuly semena, a byl hodnocen průměrný počet pšeničných zrn; výsledky těchto hodnocení jsou uvedeny v následující tabulce IV.

TABULKA IV

| Číslo pokusu                  | Koncentrace sterilizačního činidla (ppm) | Průměrný počet zrn v klasu po ošetření pšeničných rostlin ve |             |
|-------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-------------|
|                               |                                          | stadiu 8                                                     | stadiu 9/10 |
| Neošetřené kontrolní rostliny | —                                        | 41,6                                                         | 41,6        |
| 1                             | 50                                       | 4,1                                                          | 38,9        |
| 2                             | 100                                      | 0,1                                                          | 22,1        |

## Příklad 5

Před sklizní klasů pšeničných rostlin používaných v pokuse v příkladu 1 byla porovnávána výška náhodně vybraných hlav-

ních stébel pšeničných rostlin ošetřených ve stadiu 7 s výškou 10 kontrolních stébel neošetřených rostlin změřením vzdálenosti mezi klasovým kolénkem a spodkem klasu. Výsledky jsou udány v následující tabulce V.

TABULKA V

| Koncentrace sterilizačního činidla (ppm) | Průměrná délka stébla (cm) | Zmenšení délky v % |
|------------------------------------------|----------------------------|--------------------|
| Kontrola                                 | 33,4                       |                    |
| 50                                       | 26,0                       | 22,0               |
| 100                                      | 25,4                       | 24,0               |
| 200                                      | 23,8                       | 28,7               |

Výsledky jasně ukazují, že délka stébla pšeničných rostlin ošetřených 2-methoxy-karbonyl-3,4-methanopyrrolidinem je ve srovnání s neošetřenými rostlinami znatelně zmenšena.

## Příklad 6

Potlačení vegetativního růstu bylo pozorováno i tehdy, když bylo ošetřeno větší

množství rostlin obilovin a rostlin, které nejsou obilovinami, 2-karboxy-3,4-methan-pyrrolidinem v dávce 0,2, popřípadě 1 kg/ha. Potlačení vegetativního růstu bylo hodnoceno vizuálně na stupnici s dělením 0 až 8, přičemž hodnota 0 značí, že růst není potlačován, a hodnota 8 značí význačné potlačení růstu, aniž jsou rostliny usmrceny. Výsledky aplikací postřiku na listy jsou udány v následující tabulce VI.

TABULKA VI

| Dávka<br>(kg/ha) | Kukuřice | Rýže | Ježatka<br>kuží noha | Oves | Lněné<br>semeno | Hořčice | Cukrovka | Sója |
|------------------|----------|------|----------------------|------|-----------------|---------|----------|------|
| 1                | 1        | 5    | 5                    | 6    | 6               | 5       | 7        | 8    |
| 0,2              | 0        | 2    | 2                    | 3    | 5               | 3       | 5        | 8    |

Příklad 7

Účinek na potlačení růstu perennního jílku byl hodnocen pomocí postřiku listů 2-kar-

boxy-3,4-methan-pyrrolidinem (ošetřeno po 10 rostlinách), jak ukazuje následující tabulka VII.

TABULKA VII

| Dávka (kg/ha) | Vzrůst odnoží | Výška (cm) | Čerstvá hmota (g) |
|---------------|---------------|------------|-------------------|
| 0 kontrola    | 18            | 31         | 14                |
| 0,5           | 15            | 30         | 15                |
| 2,0           | 20            | 23         | 12                |
| 5,0           | 17            | 19         | 10                |

Výsledky jasně dokazují zřetelné potlačení výšky a žádný nepříznivý účinek na odnožování, což je upotřebitelné při ovlivňování růstu traviny.

Příklad 8

Byly provedeny pokusy podobné pokusům popsaným v příkladu 7 se sójou odrůdy „Amsoy“, dříve než se objevily květy. Použitá dávka a zjištěné výšky stonků jsou udány v následující tabulce VIII.

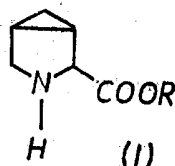
TABULKA VIII

| Dávka<br>(kg/ha) | Výška (cm) po postřiku (týdny) |    |    | Vzrůst výšky (cm)<br>za testované období |
|------------------|--------------------------------|----|----|------------------------------------------|
|                  | 1                              | 2  | 3  |                                          |
| 0 (kontrola)     | 51                             | 87 | 90 | 54                                       |
| 0,5              | 39                             | 39 | 39 | 2                                        |
| 1,0              | 36                             | 36 | 37 | 3                                        |

Bylo pozorováno opět zřetelné zmenšení výšky stonků rostlin. Během zkušebního období nebylo pozorováno kvetení.

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob sterilizace samčích prašníků u rostlin, vyznačující se tím, že se na rostliny působí heterocyklickou sloučeninou obecného vzorce I,



ve kterém

R znamená vodík, alkalický kov, kov alkalické zeminy, amonium, alkylamonium, jehož alkyl nebo alkyly obsahují nejvýše 6 uhlíkových atomů, nebo alkyl nejvýše o 10 uhlíkových atomech, a to v jejich růstovém stadiu mezi pozdním odnožováním a objevením se klasu, buď dávkou sloučeniny výše

uvedeného obecného vzorce I 0,05 až 2,0 kg/ha, nebo směsí s obsahem 50 až 1500 ppm sloučeniny výše uvedeného obecného vzorce I.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se na malozrnné obiloviny působí sloučeninou obecného vzorce I, ve kterém R znamená vodík, alkalický kov, kov alkalické zeminy, amonium, alkylamonium o alkylu nebo alkylech nejvýše s 6 uhlíkovými atomy, nebo alkyl nejvýše o 10 uhlíkových atomech, s výhodou nejvýše o 4 uhlíkových atomech.

3. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se na rostliny obilovin působí 2-karboxy-3,4-methan-pyrrolidinem nebo 2-methoxykarbonyl-3,4-methan-pyrrolidinem.