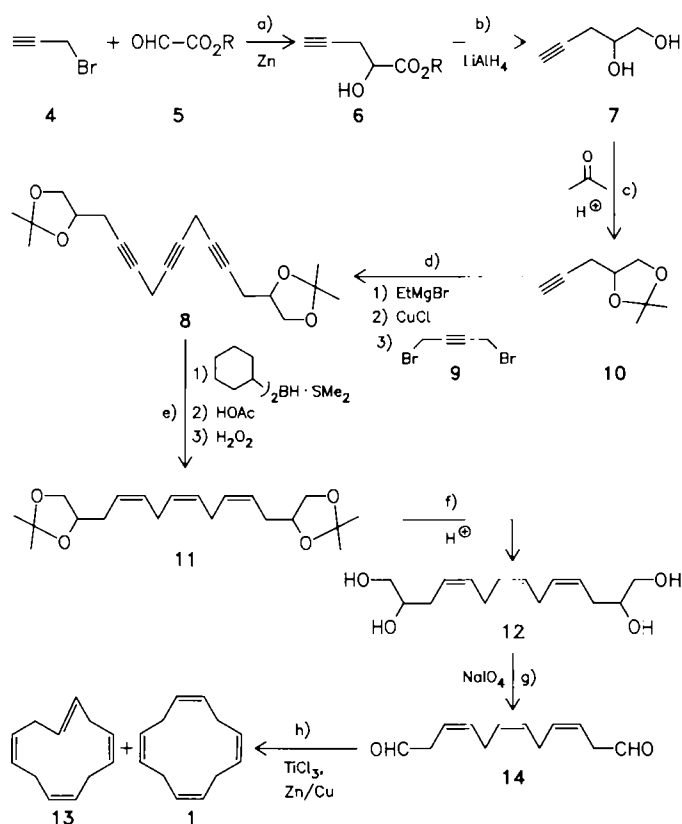


Konformer wie **1'** stark überwiegt, bei dem die H-Atome der CH₂-Gruppen sehr schnell homotope Plätze einnehmen können. Die Feinaufspaltung der Signale ist derjenigen auffallend ähnlich, die für 1,4,7-Cyclononatrien bei 80°C beobachtet wird^[2].



Schema 1. a), b), c) Lit. [9], 30% Ausbeute an **10**. – d) Zu 55 mmol Ethylmagnesiumbromid in 70 mL THF gibt man unter N₂ 7.0 g (50 mmol) **10** so langsam zu, daß 40°C nicht überschritten werden; man erwärmt 45 min auf 60°C und gibt dann bei Raumtemp. zuerst 150 mg CuCl und nach 20 min 4.76 g (22.5 mmol) **9** innerhalb von 20 min zu; schließlich kocht man 16 h unter Rückfluß. Nach Hydrolyse mit NH₄Cl/KCN-Lösung, Extraktion und Chromatographie an SiO₂ mit CH₂Cl₂ und CHCl₃ erhält man 6.60 g (89%) eines hellbraunen Öls, dessen Spektren die Konstitution **8** beweisen [7]. **8**, das nach einigen h schwarz wird, wird sofort reduziert. ¹H-NMR: δ = 1.36 (s, 6H; CH₃), 1.44 (s, 6H; CH₃), 2.33–2.60 (m, 4H; CH₂–C≡), 3.14 (t, 4H; ≡CCH₂C≡), 3.75 (dd, 2H; CH₂O *trans*), 4.10 (dd, 2H; CH₂O *cis*), 4.22 (m, 2H; CHO). e) Zur Lösung von 3.2 g (41 mmol) Dicyclohexylboran-Dimethylsulfid in 50 mL THF gibt man bei 0°C 6.9 g (82 mmol) Cyclohexen, rührt 2 h und tropft dann bei 0°C 3.3 g (10 mmol) **8** in 10 mL THF zu. Man läßt innerhalb von 2 h auf 20°C erwärmen, rührt noch 2 h und tropft 16 mL Eisessig zu. 15 h Rühren, Zugabe von 60 mL 5 M NaOH und 16 mL 30proz. H₂O₂, Aufarbeiten und Chromatographie an SiO₂ mit Essigester und CHCl₃ liefern 72% **11** als gelbliches Öl. ¹H-NMR: δ = 1.35 (s, 6H; CH₃), 1.43 (s, 6H; CH₃), 2.25–2.51 (m, 4H; CH₂C≡), 2.83 (t, 4H; ≡CCH₂C≡), 3.56 (dd, 2H; CH₂O *trans*), 4.03 (dd, 2H; CH₂O *cis*), 4.12 (m, 2H; CHO), 5.34–5.57 (m, 6H; CH=). f) 15 h Rühren mit 3proz. H₂SO₄ bei Raumtemp., Extraktion mit Ether und Chromatographie mit CH₂Cl₂ ergeben 1.4 g (74%) **12** als fast farbloses Öl. ¹H-NMR: δ = 2.50 (m, 4H; CH₂C≡), 2.90 (t, 4H; ≡CCH₂C≡), 3.51 (dd, 2H; CH₂O), 3.63 (dd, 2H; CH₂O), 3.78 (m, 2H; CHO), 5.57 (m, 6H; CH=). g) Eine Lösung von 1.9 g (7.4 mmol) **12** in 20 mL H₂O wird bei 0°C mit einer Lösung von 3.2 g (15 mmol) NaIO₄ in 15 mL H₂O in drei Portionen versetzt. Nach 1.5 h extrahiert man mit Ether, trocknet über MgSO₄ und engt ein; 1.16 g (82%) **14**, IR: ν = 1720 cm⁻¹; ¹H NMR: δ = 9.67 (t, 2H; CHO), 5.64 (m, 4H; C=CH), 5.38 (t, 2H; =CH–CH₂), 3.03 und 2.82 (m, je 4H; CH₂). h) 10.3 g TiCl₃ und 10.0 g Zn/Cu-Paar werden unter Ar in 200 mL DME 1 h unter Rückfluß gekocht; dann tropft man eine Lösung von 288 mg (1.5 mmol) **14** in 200 mL DME im Laufe von 8 h zu, kocht 15 h unter Rückfluß, tropft nochmals **14** genauso zu, kocht erneut 12 h und filtriert kalt über Florisil. Die Lösung wird bis auf wenige mL eingengt und der Rückstand mit *n*-Pentan extrahiert. Nach Einengen des Extraktes auf 3 mL wird die Hälfte gaschromatographisch an QF1-Säule bei 95°C (Einspritzblock 200°C) getrennt: **1** (Retentionszeit 69 min) 4 mg (2%) farblose Flüssigkeit, die in der Kühlfalle erstarrt; **2** (Retentionszeit 64 min) 10 mg (4%) farblose Flüssigkeit.

Das andere C₁₂H₁₆-Isomer, von dem je nach Ansatz 4 bis 1.5mal mehr als **1** entsteht, wird als *trans-cis*³-Isomer **13** angesehen, denn es zeigt im ¹H-NMR-Spektrum zwei Signale für Olefinprotonen, ein Multiplett von δ = 5.40–5.62, das 6 H entspricht und ein scharfes q bei δ = 5.37 für 2 H. Auch das Signal für die CH₂-Gruppen bei δ = 2.80–2.87 ist in zwei Bereiche im Verhältnis 1 : 1 verbreitert. Die McMurry-Reaktion^[6] liefert oft das stabilere *trans*-Olefin. Wir erhielten z. B. aus Dodecandial reines *trans*-Cyclododecen in 76% Ausbeute.

Eingegangen am 28. September 1987 [Z. 2446]

- [1] G. Wilke, *Angew. Chem.* 72 (1960) 581; 75 (1963) 10; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 105.
- [2] K. G. Untch, R. J. Kurland, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 346; W. R. Roth, W. P. Bang, P. Göbel, R. L. Sass, R. B. Turner, A. P. Yü, *ibid.* 86 (1964) 3178.
- [3] P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 1425.
- [4] S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 6524; *Q. Rev. Chem. Soc.* 23 (1969) 141; P. Radlick, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 344.
- [5] H. Hopf, H. Musso, unveröffentlichte Ergebnisse von 1970; P. Fiedler, *Dissertation*, Universität Karlsruhe 1980.
- [6] J. E. McMurry, M. P. Fleming, K. L. Kees, L. P. Krepski, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 3255.
- [7] M. Bruder Müller, *Dissertation*, Universität Karlsruhe 1987.
- [8] M. E. Jung, K. Shishido, L. H. Davis, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 892.
- [9] F. Bohlmann, P. Herbst, H. Gileinig, *Chem. Ber.* 94 (1961) 948.
- [10] A. W. Johnson, *J. Chem. Soc.* 1946, 1011.
- [11] J. G. Millar, E. W. Underhill, *Can. J. Chem.* 64 (1986) 2427.

Heterogene Bimetall-Metathesekatalysatoren aus Carbenkomplexen des Fischer-Typs und dem reduzierten Phillips-Katalysator**

Von Karin Weiss*, Wilfried Guthmann und Sergio Maisuls

Wolfram-Carbenkomplexe des Fischer-Typs werden häufig als Modellkatalysatoren für stöchiometrische Metathesereaktionen eingesetzt^[1–3]. Für katalytische Metathesereaktionen müssen jedoch Kokatalysatoren zur Aktivitätssteigerung zugesetzt werden oder die Reaktionstemperaturen im Bereich der Zersetzungstemperaturen der Carbenkomplexe liegen. Seit Banks und Bailey 1964 die Metathese linearer Olefine entdeckten^[4], haben sich immer wieder heterogene Metathesekatalysatoren als reaktiver erwiesen und wurden deshalb bevorzugt für technische Verfahren eingesetzt.

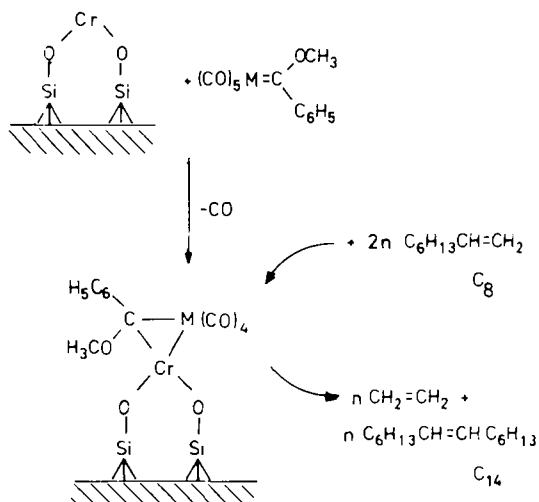
Wir versuchten daher, anorganische Träger wie Kieselgel oder Aluminiumoxid als Kokatalysatoren für Carbenkomplexe des Fischer-Typs zu nutzen, konnten jedoch Carbenkomplexe nur in sehr geringer Konzentration an Aluminiumoxid, das in Pentan suspendiert war, fixieren. Die Metatheseaktivität (getestet mit 1-Octen in Hexan bei 69°C) war zudem nicht hoch. Deshalb suchten wir nach modifizierten anorganischen Trägern für eine bessere Fixierung der Carbenkomplexe.

Der reduzierte Phillips-Katalysator, Oberflächen-Chrom(II) auf Kieselgel^[5], in der Folge mit SiO₂/Cr^{II} abgekürzt, wird heute als die katalytisch aktive Spezies der Ethylenpolymerisation nach dem Phillips-Verfahren angesehen. Er weist isolierte, über zwei O-Si-Brücken verankerte Chromatome mit freien Koordinationsstellen zur

[*] Dr. K. Weiss, W. Guthmann, S. Maisuls
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
Postfach 10 12 51, D-8580 Bayreuth

[**] Untersuchungen von Polymerisations- und Metathesereaktionen. 11. Mitteilung. – 10. Mitteilung: K. Weiss, K. Hoffmann, *Z. Naturforsch. B* 42 (1987) 769.

Komplexierung von Liganden auf. Nicht nur Ethylen sondern auch höhere 1-Olefine wie 1-Octen werden mit $\text{SiO}_2/\text{Cr}^{\text{II}}$ als Katalysator in hohen Ausbeuten polymerisiert^[6]. Diesen Polymerisationskatalysator verwendeten wir nun als anorganischen Träger für Cr-, Mo- und W-Carbenkomplexe des Fischer-Typs^[7] (Schema 1). Bei der Reaktion der Cr- und W-Carbenkomplexe mit $\text{SiO}_2/\text{Cr}^{\text{II}}$ in Pentan wurde etwa so viel CO frei, wie es der Abspaltung eines CO-Liganden pro koordiniertem Komplex entspricht, bei Mo-Carbenkomplexen mehr.



Schema 1. Bimetallkatalysatoren aus reduziertem Phillips-Katalysator und Carbenkomplexen, M=Cr, Mo, W, sowie 1-Octen-Metathese für M= Mo, W.

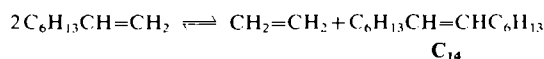
Dabei wurde der Carbenkomplex jeweils im Überschuß 1.5 mol pro mol Cr) eingesetzt und anschließend der nicht umgesetzte Anteil mit Pentan extrahiert sowie der Gehalt an Carbenkomplex im Eluat bestimmt. Daraus errechneten sich für die neuen Bimetallkatalysatoren Cr:M-Molverhältnisse von 1:1.1 (M=Cr, W) und 1:1.5 (M=Mo). Dies zeigt, daß Cr- und Carbenkomplexe nahezu äquimolar mit den Chromatomen des reduzierten Phillips-Katalysators reagieren, Mo-Carbenkomplexe dagegen Folgereaktionen, möglicherweise Clusterbildung, geben.

Mit Alkenen können diese Bimetall-Katalysatoren prinzipiell auf zwei Arten reagieren: 1. Polymerisation an den trägerfixierten Si-O-Cr-Zentren; 2. Metathese an den gebundenen Cr-, Mo- oder W-Carbenkomplex-Fragmenten.

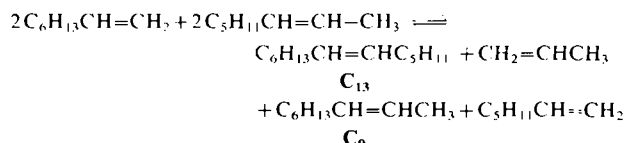
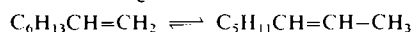
Die Reaktivität gegenüber 1-Octen wurde jeweils mit einer Suspension des Bimetallkatalysators in siedendem Hexan getestet; die Metatheseprodukte wurden gaschromatographisch analysiert^[8]. Zur Prüfung auf Poly-1-octene wurden die Metatheseprodukte im Hochvakuum bei 100°C abdestilliert, und der Rückstand wurde IR-spektroskopisch untersucht. Die Ausgangscarbenkomplexe $[(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)]$, M=Cr, Mo, W, zeigten unter gleichen Reaktionsbedingungen in homogener Lösung weder Polymerisations- noch Metatheseaktivität. Auch mit Kieselgel, das mit Ausnahme der Cr-Dotierung alle Syntheseschritte von $\text{SiO}_2/\text{Cr}^{\text{II}}$ durchlaufen hatte, als Träger für die Carbenkomplexe (dabei wurden die Ausgangscarbenkomplexe nur in Spuren adsorbiert) wurde keinerlei Metathese- oder Polymerisationsaktivität gegenüber 1-Octen festgestellt. Für den Bimetallkatalysator $\text{SiO}_2/\text{Cr}/\text{Cr}$ (aus $\text{SiO}_2/\text{Cr}^{\text{II}}$ und $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)]$) fanden wir ebenfalls weder Polymerisations- noch Metatheseaktivität. Daraus folgern wir, daß die Polymerisationsaktivität der $\text{SiO}_2/\text{Cr}^{\text{II}}$ -Zentren durch die Reaktion mit dem Cr-

Carbenkomplex verloren geht. Eine Metatheseaktivität des an $\text{SiO}_2/\text{Cr}^{\text{II}}$ fixierten Cr-Carbenkomplexes war nicht zu erwarten, da Cr-Carbenkomplexe mit unsubstituierten Alkenen keine katalytischen Metathesereaktionen geben.

Metathese:



Isomerisierung + Metathese:



Schema 2. Produkte der Metathese von 1-Octen an $\text{SiO}_2/\text{Cr}/\text{M}$ -Katalysatoren.

Im Gegensatz dazu zeigten $\text{SiO}_2/\text{Cr}/\text{Mo}$ und $\text{SiO}_2/\text{Cr}/\text{W}$ hohe Metatheseaktivität (Abb. 1). Der Anteil an Nebenprodukten C_n (überwiegend C_9 und C_{13} , entstanden durch Isomerisierung und anschließende Metathese, Schema 2) zu Beginn der Reaktion ist mit $\text{SiO}_2/\text{Cr}/\text{W}$ deutlich niedriger als mit $\text{SiO}_2/\text{Cr}/\text{Mo}$. Möglicherweise werden diese Nebenreaktionen durch eine Clusterbildung mit überschüssigem $[(\text{CO})_5\text{Mo}=\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)]$ begünstigt. Wenn die Konzentration an 1-Octen geringer wird, werden allgemein verstärkt Nebenprodukte vom Typ C_n durch Isomerisierung und anschließende Metathese gebildet.

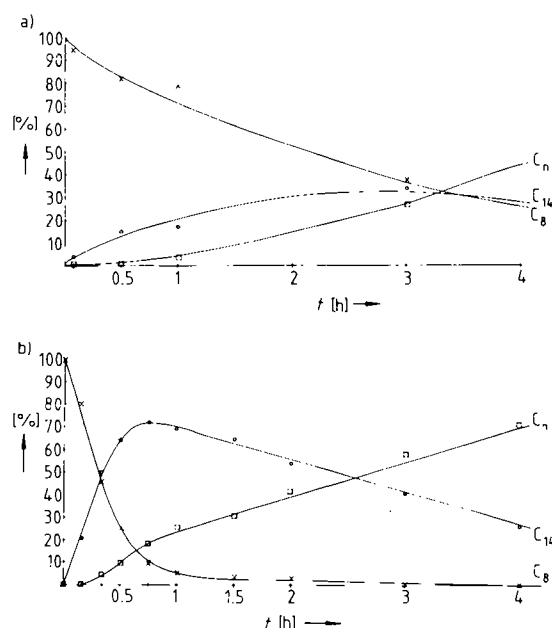
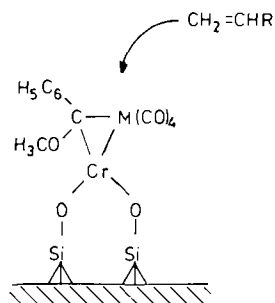


Abb. 1. Umsatz/Zeit-Diagramme der Metathese von 1-Octen mit $\text{SiO}_2/\text{Cr}/\text{M}$ (69°C, Hexan). a) M=Mo; b) M=W.

Mit allen drei Bimetallkatalysatoren entstehen keine Poly-1-octene. Daraus folgt, daß das ursprünglich polymerisationsaktive $\text{SiO}_2/\text{Cr}^{\text{II}}$ durch die Reaktion mit den Carbenkomplexen seine Polymerisationsaktivität völlig verloren hat. Die Mo- und W-Zentren in den Bimetallkatalysa-

toren dagegen zeigen hohe Metatheseaktivität, was auf eine Aktivierung durch den „Cokatalysator“ $\text{SiO}_2/\text{Cr}^{\text{II}}$ zurückgeführt werden kann. Um Aussagen über die exakten Strukturen dieser Bimetallkatalysatoren machen zu können, sind zahlreiche weitere Untersuchungen nötig. Erste FT-IR-Untersuchungen in diffuser Reflexion von $\text{SiO}_2/\text{Cr}/\text{W}$ zeigen CO-Absorptionen endständiger CO-Liganden bei $\tilde{\nu}=2137, 2094, 2075$ und 2062 cm^{-1} . Diese Absorptionen könnten von einem $\text{W}(\text{CO})_4$ -Fragment mit positivem Zentralatom herrühren (vgl. Carbinkomplexe wie $[\text{Cl}(\text{CO})_4\text{W}=\text{CC}_6\text{H}_5]$: $\tilde{\nu}(\text{CO})=2123$ und 2038 cm^{-1}). Carbonylkomplexe von $\text{SiO}_2/\text{Cr}^{\text{II}}$ dagegen haben die intensivsten CO-Absorptionen im Bereich von 2185 cm^{-1} [9].



Schema 3. Strukturvorschlag für den Bimetallkatalysator $\text{SiO}_2/\text{Cr}/\text{W}$, mit dem dessen hohe Aktivität erklärt werden könnte.

Ein Strukturvorschlag für $\text{SiO}_2/\text{Cr}/\text{W}$ soll die besonders hohe Aktivität dieses Katalysators erläutern (Schema 3). Nachdem es uns bisher noch nicht gelungen ist, einen metatheseaktiven Bimetallkatalysator durch Umsetzung von $\text{W}(\text{CO})_6$ mit $\text{SiO}_2/\text{Cr}^{\text{II}}$ herzustellen, vermuten wir, daß der Carbenkomplex auch über den Carbenliganden an SiO_2/Cr fixiert ist. Durch diese Fixierung wird das Carbenkomplex-Fragment zu einer Plattform für Alkene. Das O-Cr-O-Fragment dient dabei als „aktivierender Spacer“ zur Kieselgeloberfläche.

Eingegangen am 16. September,
veränderte Fassung am 5. November 1987 [Z 2429]

- [1] K. J. Ivin: *Olefin-Metathesis*, Academic Press, London 1983.
- [2] V. Dragutan, A. T. Balaban, M. Dimonie: *Olefin Metathesis and Ring-opening Polymerisation of Cyclo-Olefins*, Wiley, New York 1985.
- [3] K. Weiss in U. Schubert, H. Fischer, P. Hofmann, K. Weiss, K. H. Dötz, F. R. Kreissl (Hrsg.): *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983, S. 237.
- [4] R. L. Banks, G. C. Bailey, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* 3 (1964) 170.
- [5] H. L. Krauss, B. Rebensdorf, U. Westphal, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 414 (1975) 97; A. Clark, I. N. Finch, B. H. Ashe, *Proc. 3rd Int. Congr. Catal.* (1964), S. 1001.
- [6] K. Weiss, H. L. Krauss, *J. Cat.* 88 (1984) 424.
- [7] *Herstellung der Bimetallkatalysatoren*: Eine Suspension von ca. 20 g $\text{SiO}_2/\text{Cr}^{\text{II}}$ ($\text{Cr}^{\text{II}}=0.78\%$, $\Sigma\text{Cr}=1.13\%$, Cr-Oxidationszahl=2.3, aktiviert bei 800°C , reduziert mit CO bei 350°C , siehe [3]) wird bei 0°C mit 1.5-fachem molarem Überschuß (bezogen auf ΣCr) $[(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)]$, $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$, in Pentan versetzt. Dabei ändert sich die Farbe von $\text{SiO}_2/\text{Cr}^{\text{II}}$ von hellgrün nach braun, und Gasentwicklung setzt ein. Der nicht umgesetzte Carbenkomplex wird anschließend mit Pentan extrahiert.
- [8] *Umsetzung der Bimetallkatalysatoren mit 1-Octen*: 5 g $\text{SiO}_2/\text{Cr}/\text{M}$, $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$, (entsprechend 1 mmol Cr und 1 mmol $\text{Cr}_{\text{Carben}}$) 1.5 mmol $\text{Mo}_{\text{Carben}}$ bzw. 1 mmol W_{Carben} werden in 60 mL Hexan suspendiert, mit 5 mL (32 mmol) 1-Octen versetzt und unter Rückfluß (69°C) erhitzt. Die Abnahme an 1-Octen und Zunahme an Metatheseprodukten wird gaschromatographisch verfolgt. Die katalytischen Umsätze wurden nicht optimiert.
- [9] R. Höpfl, *Dissertation*, Universität Bayreuth 1981.

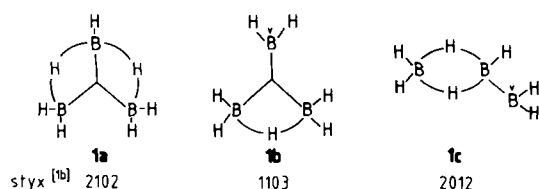
B_6H_{14} , ein dimeres B_3H_7 ??*

Von Bernd Brellochs und Herbert Binder*

Die höheren Borane B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11} und $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ werden häufig durch Pyrolyse von B_2H_6 hergestellt [1]. Während dieser komplexen Reaktionen treten die hochreaktiven, instabilen Moleküle BH_3 , B_3H_7 , B_4H_8 und B_3H_9 auf, die mit Ausnahme des letzten bisher nur massenspektrometrisch identifiziert werden konnten [2]. Wir fanden, daß die Oxidation von $\text{B}_3\text{H}_8^{[3]}$ mit I_2 in inerten Lösungsmitteln unterhalb -40°C eine einfache Quelle für „ B_3H_7 “ in situ ist [Gl. (a) und (b)].



Gegenionen sind NEt_4^\oplus oder PPh_4^\oplus . B_3H_7 1 kann durch die in Schema 1 gezeigten Valenzstrukturen beschrieben werden.



Schema 1. Valenzstrukturen für B_3H_7 . 1. s = Zahl der H-Brücken; t = Zahl der geschlossenen Zwei-Elektronen-Drei-Zentren-Bindungen; y = Zahl der B-B-Bindungen; x = zusätzliche H-Atome an Bor. v = freies Orbital.

Nach Berechnungen [4] ist **1a** 4.4 und 7.4 kcal mol⁻¹ stabiler als **1b** bzw. **1c**; zwischen den Strukturen **1a** und **1b** könnte demnach Fluktuation bestehen. Das ¹¹B-NMR-Spektrum (28.88 MHz) einer Lösung von „ B_3H_7 “ in CH_2Cl_2 besteht aber aus zwei breiten, unaufgespaltenen Signalen bei $\delta = -10.7$ und -30.4 (Intensitätsverhältnis 2:1, Halbwertsbreite 180 bzw. 172 Hz, Bereich vierfach koordinierter Boratome). Im ¹B{¹H}-NMR-Spektrum reduzieren sich die Halbwertsbreiten beider Signale auf 68 bzw. 80 Hz. Dies ist ein Indiz für ¹¹B-¹H-Kopplungen. Das ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz) von „ B_3H_7 “ in CD_2Cl_2 weist bei -50°C nur ein breites unaufgelöstes Signal bei $\delta = 1.38$, Gesamthalbwertsbreite 130 Hz, auf. Bei monomeren B_3H_7 sollte die Dynamik der H-Atome dazu führen, daß die drei B-Atome analog zu denen in $\text{B}_3\text{H}_8^{[5,6]}$ magnetisch äquivalent werden und somit nur ein ¹¹B-NMR-Signal liefern. Der geringe Energieunterschied zwischen **1a** und **1b** sowie das Elektronensextett in **1b** legen die Vermutung nahe, daß sich „ B_3H_7 “ über H-Brücken als B_6H_{14} 2 stabilisiert. Die Analogie zur Dimerisierung von BH_3 zu B_2H_6 ist sofort zu erkennen. B_6H_{14} gehört formal zur Reihe der *hypho*-Borane B_nH_{n+8} , deren Strukturen nach den Wade-Regeln mit $(2n+8)$ -Gerüstelektronen beschrieben werden können [7]. Bisher bekannt gewordene Beispiele für diese Verbindungsklasse sind B_8H_{16} , $\text{B}_{10}\text{H}_{18}$ [8], $\text{B}_{14}\text{H}_{22}$ und $\text{B}_{15}\text{H}_{23}$ [9]; die beiden letzten sind wahrscheinlich „*conjuncto*-Borane“.

Schema 2 zeigt die wahrscheinlichen Valenzstrukturen von **2**, die auch das im ¹¹B-NMR-Spektrum gefundene Intensitätsverhältnis 2:1 erklären: $\text{B}^1\text{B}^2\text{B}^3\text{B}^4 \neq \text{B}^5\text{B}^6$.

[*] Prof. Dr. H. Binder, Dr. B. Brellochs
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken der Bayer AG für Chemikalienspenden.