

- [6] S. V. Khangulov, P. J. Pesceki, V. V. Barynin, D. E. Ash, C. G. Dismukes, *Biochemistry* **1995**, *34*, 2015–2025.
- [7] S. V. Khangulov, V. V. Barynin, S. V. Antonyuk-Barynina, *Biochim. Biophys. Acta* **1990**, *1020*, 25–33.
- [8] A. Caneschi, F. Ferraro, D. Gatteschi, M. C. Melandri, P. Rey, R. Sessoli, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1408–1410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1365–1367.
- [9] S. B. Yu, S. Lippard, I. Shweky, A. Bino, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3502–3504.
- [10] U. Bossek, K. Wieghardt, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *165*, 123–129.
- [11] E. P. Day, *Methods Enzymol.* **1993**, *227*, 437–463.
- [12] Die Austauschwechselwirkung wird bei EPR-Experimenten nach dem Entfallen der temperaturabhängigen experimentellen Spektren in die der angeregten $S = 1$ - und $S = 2$ -Zustände bestimmt, wodurch die Besetzung dieser Zustände abgeschätzt und schließlich mit der Heisenberg-Gleichung für Spinaustausch modelliert werden kann. Wegen des größeren Temperaturbereichs (ca. 200 gegenüber ca. 40 K) und der Tatsache, daß die Suszeptibilität ohne zusätzliches mathematisches Verfahren direkt bestimmt wird, ermöglicht die Untersuchung der Magnetisierung eine zuverlässigere Bestimmung der magnetischen Austauschwechselwirkung.
- [13] Das Mangan(II)-Ion ist wegen seiner d^5 -Konfiguration isotrop und gegenüber geometrischen Einflüssen verhältnismäßig unempfindlich. Es ist daher ziemlich unwahrscheinlich, daß derartige Faktoren die durch eine Hydroxobrücke vermittelte magnetische Austauschkopplung verringern können. In dieser Hinsicht ist bemerkenswert, daß J auch in einem (μ -Hydroxo)-bis(μ -carboxylato)- $Mn^{II}Mn^{II}$ -Komplex zu -9 cm^{-1} bestimmt wurde [14].
- [14] U. Bossek, H. Hummel, T. Weyermüller, K. Wieghardt, S. Russell, L. van der Wolf, U. Kolb, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1653–1655; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1552–1554.
- [15] W. H. Armstrong, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3730–3731.
- [16] E. P. Day, S. David, J. Peterson, W. R. Dunham, J. J. Bonvoisin, R. H. Sands, L. Que, Jr., *J. Biol. Chem.* **1988**, *263*, 15 561–15 567.

Perfluoralkylsubstituierte Arylphosphane als Liganden für die homogene Katalyse in überkritischem Kohlendioxid**

Sabine Kainz, Daniel Koch, Wolfgang Baumann und Walter Leitner*

In memoriam Sir Geoffrey Wilkinson

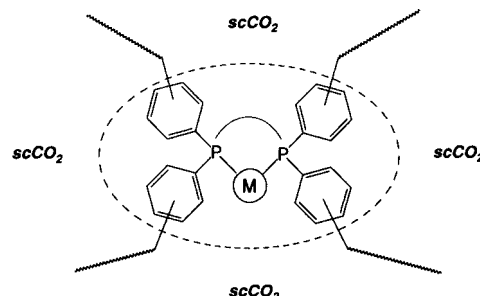
Kohlendioxid im überkritischen Zustand ($scCO_2$) ist ein interessantes Reaktionsmedium, das in jüngster Zeit auch für Anwendungen in der homogenen Übergangsmetallkatalyse erschlossen wurde.^[1] Einer der wichtigsten Vorteile von $scCO_2$ gegenüber konventionellen organischen Lösungsmitteln ist die toxikologische und ökologische Unbedenklichkeit des Reaktionsmediums. Weiterhin hat $scCO_2$ die Eigenschaft, mit vielen gasförmigen Reaktionspartnern in weiten Grenzen vollständig mischbar zu sein, wodurch die bei Gas/Flüssigphasen-Reaktionen nicht selten auftretende Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Diffusionsprozesse grundsätzlich vermieden wird. Außerdem werden Selektivitäts- und Aktivitätssteigerungen durch spezielle Solvationseffekte im überkritischen Medium diskutiert. Ferner können die Lösungseigenschaften

von $scCO_2$ durch Druck- und Temperaturänderung in gewissen Bereichen variiert werden,^[2] so daß selektive Trennprozesse direkt aus der Reaktionsmischung möglich werden.

Paradoxiereise sind es gerade diese Lösungseigenschaften von $scCO_2$, die dessen breite Anwendung als Reaktionsmedium in der homogenen Katalyse bislang verhindert haben: In erster Näherung ähnelt $scCO_2$ als Solvens gesättigten Kohlenwasserstoffen, was zu erheblichen Einschränkungen bei der Katalysatorauswahl führt. Vor allem Komplexe mit den in der Katalyse vielfach bewährten Arylphosphanliganden (z. B. Ph_3P , $Ph_2P(CH_2)_nPh$, 4,5-Bis[(diphenylphosphanyl)methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (Diop), 2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl (Binap)) sind in $scCO_2$ nur unzureichend löslich^[3] und können nur dann eingesetzt werden, wenn das Substrat als Co-Solvens fungiert.^[4]

Um die Löslichkeit von ionischen Katalysatoren mit Alkylphosphanliganden in $scCO_2$ zu erhöhen, haben Burk und Tumas das lipophile, fluorhaltige Anion $[B(3,5-(F_3C)_2C_6H_3)_4]^-$ (BAR_f) eingesetzt.^[5] Jessop und Noyori schlagen für neutrale Komplexe mit Arylphosphanen vom Binap-Typ die Zugabe von Perfluoralkylalkoholen zur Reaktionsmischung vor.^[3b] Beide Methoden führen zu einer mäßigen Erhöhung der Löslichkeit, haben aber den Nachteil, daß die Lösungsvermittler nicht direkt mit dem Reaktionszentrum verbunden sind, so daß nur eine schwache, nicht permanente Wechselwirkung vorliegt. Die Verwendung des BAR_f -Anions ist ferner auf ionische Verbindungen beschränkt, und der Zusatz von Additiven erscheint im Hinblick auf mögliche Anwendungen nicht praktikabel.

Wir haben nun eine generell anwendbare Methode entwickelt, um die Löslichkeit von Arylphosphanen und ihrer Metallkomplexe in $scCO_2$ zu erhöhen, ohne dabei ihre katalytischen Eigenschaften zu beeinträchtigen. Das Prinzip ist in Schema 1



Schema 1. Konzept zur Verwendung von Bisarylphosphanen als Liganden in der homogenen Katalyse in $scCO_2$. Die als gestrichelte Linien dargestellten Seitenketten in der Ligandenperipherie machen die unlöslichen Stammverbindungen in $scCO_2$ löslich, ohne die elektronischen Eigenschaften und die Struktur des Katalysezentrums (gestricheltes Oval) zu verändern.

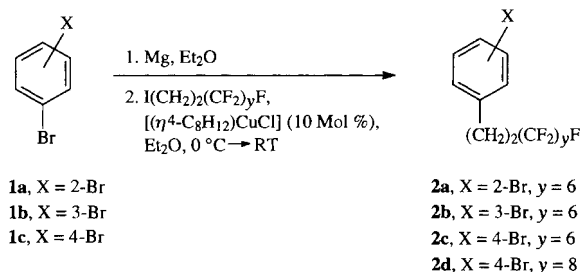
für ein zweizähniges Chelatfragment verdeutlicht: Direkt am Arylrest des Phosphans werden Löslichkeitsvermittler fixiert, die im Vergleich zur unsubstituierten Stammverbindung möglichst geringe elektronische und geometrische Veränderungen am Metallzentrum bewirken. Als Lösungsvermittler haben wir die langkettigen Perfluoralkylreste $R = (CH_2)_2(CF_2)_yF$ ($y = 6, 8$) gewählt.^[6]

Die als Ausgangsverbindungen für die Synthese der bislang unbekannten Arylphosphane benötigten Arylbromide **2a–d** haben wir durch Cu^I -katalysierte Kopplung der aus den Dibromiden **1a–c** erhaltenen Mono-Grignard-Verbindungen mit den kommerziell erhältlichen Iodiden $I(CH_2)_2(CF_2)_yF$ ($y = 6, 8$) hergestellt (Schema 2). Durch Lithiierung von **2a–d** und anschließende Umsetzung mit 1,2-Bis(dichlorphosphanyl)ethan in

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Leitner, S. Kainz, D. Koch
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr
Telefax: Int. + 208/306-2980
E-mail: leitner@mpi-muelheim.mpg.de

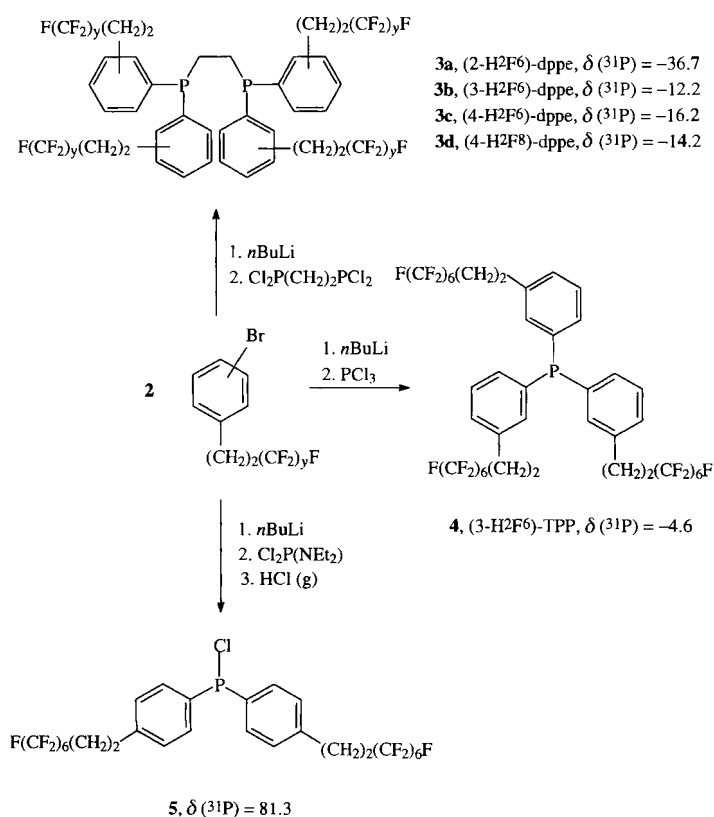
Dr. W. Baumann
Arbeitsgruppe „Komplekxkatalyse“ der Max-Planck-Gesellschaft an der Universität Rostock

[**] Diese Arbeit wurde von der Max-Planck-Gesellschaft und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Gerhard-Hess-Programms gefördert. Wir danken Dr. K. Seevogel und M. Blumenthal, Mülheim an der Ruhr, für die Unterstützung bei den Hochdruck-UV/Vis-Messungen sowie der Degussa AG und der Hoechst AG für großzügige Chemikalienspenden.



Schema 2. Synthese der perfluoroalkylsubstituierten Arylbromide **2a–d**.

Et₂O wurden die neuartigen Phosphorverbindungen **3a–d** erhalten, und aus **2b** und PCl₃ sowie aus **2c** und Cl₂PNEt₂/HCl wurden analog die Phosphane **4** und **5** synthetisiert (Schema 3).^[7, 8]



Schema 3. Synthese und ³¹P{¹H}-NMR-Signallagen (121.5 MHz, 300 K, CDCl₃ oder Frigen/CD₂Cl₂) der (Perfluoroalkylaryl)phosphorverbindungen **3–5**.

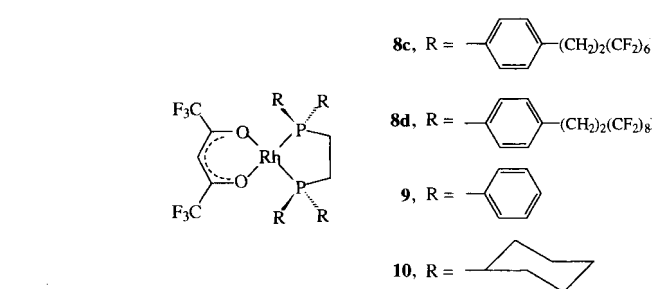
Verbindung **5** ist ein perfluoroalkylsubstituiertes Derivat von Ph₂PCl, das als Ausgangsverbindung zur Synthese vieler, auch chiraler Bis(aryl)phosphane und -phosphinite dient. Verbindung **4** ist ein Analogon des in der homogenen Katalyse wohl am weitesten verbreiteten Phosphorliganden Triphenylphosphan (TPP), während **3a–d** vom bekannten Liganden Ph₂P(CH₂)₂PPh₂ (dppe) abgeleitet sind. Ebenso wie die unsubstituierten Stammverbindungen lassen sich **3** und **4** als Liganden zur Synthese von Übergangsmetallkomplexen nach konventionellen Methoden einsetzen, wie die Beispiele **6–8** in Tabelle 1 verdeutlichen. Der Komplex [RhCl(4)₃] **7** ist ein perfluoroalkylsubstituiertes Analogon des bekannten Wilkinson-Katalysators.

Tabelle 1. Charakteristische NMR-spektroskopische Daten[a] der Metallkomplexe **6–8** mit den perfluoroalkylsubstituierten Arylphosphanliganden **3** und **4**.

Verbindung	Formel	δ(³¹ P)	J(P,Rh)[Hz]	δ(¹⁰³ Rh)[b]
6	<i>trans</i> -[RuCl ₂ (3c) ₂]	43.9	–	–
7	[RhCl(4) ₃]	51.1 (dt) 36.2 (dd)	188, 38 142, 38	[c]
8a	[Rh(hfacac)(3a)]	66.5 (d)	197	705
8b	[Rh(hfacac)(3b)]	71.8 (d)	196	461
8c	[Rh(hfacac)(3c)]	70.5 (d)	196	459
8d	[Rh(hfacac)(3d)]	70.5 (d)	196	459

[a] In [D₈]THF oder CDCl₃ (**6**). [b] Aus 2D-(³¹P, ¹⁰³Rh){¹H}-NMR-Experimenten. [c] Nicht bestimmt.

Der bemerkenswerte positive Effekt der Perfluoroalkylseitenketten auf die Löslichkeit von Arylphosphankomplexen in scCO₂ wurde am Beispiel gesättigter Lösungen der farbigen Hexafluoracetylacetonato(hfacac)-Rhodiumkomplexe^[9] **8–10**



UV/Vis-spektroskopisch quantifiziert.^[10] Der unsubstituierte Bis(aryl)phosphan-Komplex [Rh(hfacac)(dppe)] **9** ist in reinem scCO₂ selbst bei hohen Dichten völlig unlöslich, und man kann weder eine Färbung noch eine meßbare UV/Vis-Absorption feststellen. Das Cyclohexyl-Analogon **10** ist erwartungsgemäß mäßig löslich. Die Lösung ist bei vergleichsweise niedriger Dichte (ρ = 0.55 g mL^{–1}) zwar farblos, zeigt aber bereits die für Komplexe vom Typ [Rh(hfacac)(P₂)] typischen^[9b] Absorptionen (P₂ = Bisphosphan-Ligand), woraus sich eine Konzentration von 1.1 × 10^{–5} mol L^{–1} abschätzen läßt.^[10] Die Komplexe **8c** und **d** liefern unter identischen Bedingungen orangefarbene Lösungen, wobei die Sättigungskonzentrationen mit 6.3 × 10^{–5} bzw. 7.5 × 10^{–5} mol L^{–1} fast sechs- bzw. siebenmal höher liegen als die von **10** (Abb. 1).

Die Löslichkeit der Komplexe **8** nimmt naturgemäß mit zunehmender Dichte der überkritischen Phase weiter zu.^[2] Bei

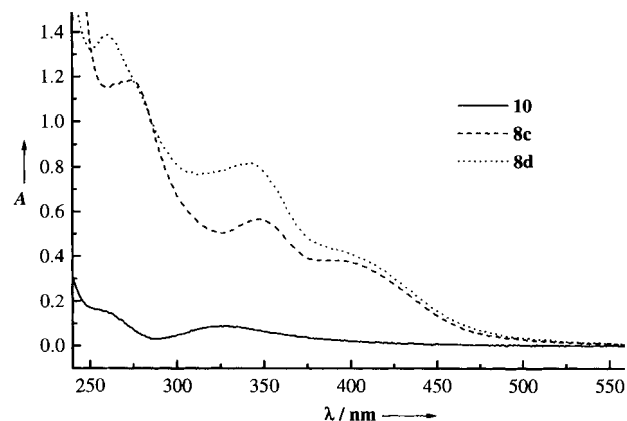


Abb. 1. UV/Vis-Spektren^[10] von **8c,d** und [Rh(hfacac){Cy₂P(CH₂)₂PCy₂}] **10** (Cy = Cyclohexyl) in scCO₂ (T = (45 ± 5) °C, p = (90 ± 5) bar, ρ = 0.55 g mL^{–1}).

einer Dichte von $\rho = 0.75 \text{ g mL}^{-1}$ lösten sich beispielsweise 158 mg **8c** in der Hochdruck-Meßzelle ($V = 17.3 \text{ mL}$) vollständig auf; daraus wurde als Untergrenze der Löslichkeit unter diesen Bedingungen ein Wert von $4.4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ abgeschätzt. Die Löslichkeit von **8c** in scCO_2 ist damit mindestens 150mal höher als die von Burk und Tumas für den Alkylphosphorphan-Komplex $[\text{Rh}((R,R)\text{-Et-Duphos})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})][\text{BARf}]$ ($(R,R)\text{-Et-Duphos} = (-)-1,2\text{-Bis}[(2R,5R)\text{-2,5-diethylphospholano}]$ -benzol) bei sehr viel höherer Dichte bestimmte maximale Löslichkeit von $0.03 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ($T = 50^\circ\text{C}$, $p = 345 \text{ bar}$, $\rho = 0.89 \text{ g mL}^{-1}$).^[5] Die Einführung der Perfluoralkylseitenketten macht aus der unlöslichen Stammverbindung **9** also nicht nur die in scCO_2 löslichen Komplexe **8**, sondern verleiht ihnen sogar eine Löslichkeit, die um mehr als zwei Zehnerpotenzen über der von bekannten löslichen Katalysatoren liegt.

Die chemische Verschiebung δ des ^{103}Rh -Kerns ist eine empfindliche Sonde für elektronische und geometrische Veränderungen am Metallzentrum von Komplexen $[\text{Rh}(\text{hfacac})(\text{P}_2)]$.^[9] Die geringe Tieffeldverschiebung der Signale von **8b–d** gegenüber denen der unsubstituierten Stammverbindung **9** ($\delta = 438$) zeigt, daß durch die beiden CH_2 -Gruppen – wie erwartet^[6a] – der stark elektronenziehende Effekt der langen, perfluorierten Ketten auf die Arylreste erheblich abgeschwächt wird (Tabelle 1). Bei **8a** führen die vier sterisch anspruchsvollen Reste in den *ortho*-Positionen vermutlich zu einer erheblichen Verzerrung der Koordinationsgeometrie am Rhodiumatom, woraus eine deutliche Tieffeldverschiebung von $\Delta\delta \approx 270$ gegenüber dem Signal von **9** resultiert.^[9] Diese Interpretation wird durch die Temperaturabhängigkeit der ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren von **8a** sowie durch vorläufige Molecular-Modeling-Rechnungen gestützt. Gleichzeitige elektronische Einflüsse können nicht ausgeschlossen werden.

Das Potential der perfluoralkylsubstituierten Arylphosphane für die homogene Katalyse in scCO_2 wird am Beispiel der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 1-Octen **11** zu den beiden isomeren Aldehyden **12a** und **12b** deutlich (Schema 4).^[11, 12] Wie erwartet ist das in organischen Lösungsmitteln etablierte Katalysatorsystem Rh/TPP wegen der unzureichenden Löslichkeit der aktiven Spezies in diesem Medium ungeeignet für die Anwendung in scCO_2 (farblose Lösung, Umsatz 26%, **12a:12b** = 3.5:1). Unter identischen, nicht optimierten Bedingungen wird hingegen mit einem aus $[\text{Rh}(\text{hfacac})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ und dem TPP-Analogon **4** in situ hergestellten Katalysator (**11:4:Rh** = 200:6:1) bei 60°C und einem Gesamtdruck von 220 bar ($p(\text{CO}) = p(\text{H}_2) = 30 \text{ bar}$ bei Raumtemperatur) ein Umsatz von 92% bei einem *n/iso*-Verhältnis **12a:12b** = 4.6:1 erzielt (Schema 4). Nebenreaktionen wie die Hydrierung oder die Bildung weiterer isomerer Aldehyde treten nicht auf. Eine intensive Gelbfärbung der homogenen überkritischen

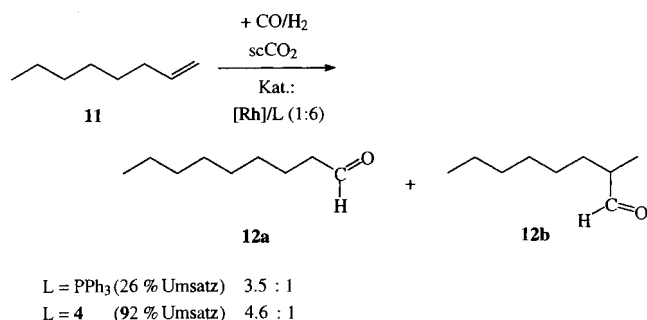
Phase bestätigt die Löslichkeit der mit **4** gebildeten katalytisch aktiven Spezies während der gesamten Reaktionszeit.

Unser Konzept zur homogenen Katalyse in scCO_2 beinhaltet also eine einfache und vielseitige Syntheseroute zu perfluoralkylsubstituierten Arylphosphorverbindungen, die im Vergleich zu den unlöslichen Stammverbindungen und selbst zu bekannten löslichen Alkylphosphorverbindungen eine erheblich bessere Löslichkeit in scCO_2 aufweisen. Bei geeignetem Substitutionsmuster verändern die Löslichkeitsvermittler in der Peripherie des Liganden die elektronischen und geometrischen Eigenschaften des Katalysezentrons nur unwesentlich. Damit steht das ganze bekannte Potential von Arylphosphorverbindungen als Liganden für die homogenen Katalyse nun auch in scCO_2 zur Verfügung.

Eingegangen am 13. Februar 1997 [Z10109]

Stichworte: Homogene Katalyse · Hydroformylierungen · Kohlendioxid · P-Liganden · Überkritische Phasen

- [1] Übersichten: a) G. Kaupp, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1452; b) M. Poliakov, S. G. Kazarian, S. Howdle, *ibid.* **1995**, *107*, 1409 bzw. **1995**, *34*, 1275; c) P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Science* **1995**, *269*, 1065; d) D. A. Morgenstern, R. M. LeLacheur, D. K. Morita, S. L. Borkowsky, S. Feng, G. H. Brown, L. Luan, M. F. Gross, M. J. Burk, W. Tumas in *Green Chemistry* (Hrsg.: P. T. Anastas, T. C. Williamson), American Chemical Society, Washington DC, **1996** (*ACS Symp. Ser.* **1996**, 626), S. 132 ff.; e) E. Dinjus, R. Fornika, M. Scholz in *Chemistry under Extreme or Non-Classical Conditions* (Hrsg.: R. van Eldik, C. D. Hubbard), Wiley, New York, **1996**, S. 219 ff.
- [2] K. Zosel, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 748; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 702.
- [3] a) P. G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 344; b) J. Xiao, S. C. A. Nefkens, P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2813.
- [4] M. T. Reetz, W. Könen, T. Strack, *Chimia* **1993**, *47*, 493.
- [5] M. J. Burk, S. Feng, M. F. Gross, W. Tumas, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8277.
- [6] a) Zur Synthese von Phosphorverbindungen, die solche Reste R unmittelbar am P-Donoratom gebunden haben, und zu ihrer Verwendung als Liganden in perfluorierten Lösungsmitteln siehe: I. T. Horváth, J. Rábai, *Science* **1994**, *266*, 72; F. Langer, K. Püntener, R. Stürmer, P. Knochel, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 715. b) Die Reste R wurden unabhängig von unseren Arbeiten auch zur Erhöhung der Löslichkeit von Zinnhydriden als stöchiometrischen Reagentien für Radikalreaktionen in scCO_2 eingesetzt: S. Hadida, M. S. Super, E. J. Beckman, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [7] Für perfluoralkylsubstituierte Arylphosphorverbindungen, deren unsubstituierte Grundstruktur bekannt ist, schlagen wir folgende allgemeine Nomenklatur vor: Dem etablierten Akronym wird das Präfix (*z*-H^zF^y) vorangestellt, wobei *z* die Position der Perfluoralkylkette im Arylrest relativ zum P-substituierten C-Atom, *x* die Zahl der CH_2 - und *y* die Zahl der CF_2 -Gruppen angibt.
- [8] Alle neuen Verbindungen wurden ^1H -, ^{13}C -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch und/oder elementaranalytisch eindeutig charakterisiert.
- [9] a) R. Fornika, H. Görls, B. Seemann, W. Leitner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1479; b) K. Angermund, W. Baumann, E. Dinjus, R. Fornika, H. Görls, M. Kessler, C. Krüger, W. Leitner, F. Lutz, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 755.
- [10] Die UV/Vis-Messungen erfolgten in einer Hochdruck-Meßzelle mit Saphirfenstern ($V = 17.3 \text{ mL}$, $d = 12 \text{ mm}$, $p_{\text{max}} = 350 \text{ bar}$, $T_{\text{max}} = 150^\circ\text{C}$). Die Sättigungskonzentrationen wurden über das Lambert-Beer-Gesetz abgeschätzt. Die zugrundegelegten Extinktionskoeffizienten wurden durch Eichmessungen mit Lösungen in THF ermittelt.
- [11] a) Zur Hydroformylierung in scCO_2 mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ als Katalysator siehe: J. W. Rathke, R. J. Klingler, T. R. Krause, *Organometallics* **1991**, *10*, 1350; J. W. Rathke, R. J. Klingler (Argonne Nat. Lab.), US 5,198,589, **1993** [*Chem. Abstr.* **1993**, *119*, 141597n]; b) zum Einfluß von gasförmigem CO_2 auf die Hydroformylierung im wäßrigen Zweiphasensystem siehe: B. Cornils, W. Konkol, H. Bach, G. Dämbkes, W. Gick, E. Wiebus, H. Bahrmann (Ruhrchemie AG), DE 3415968, **1984** [*Chem. Abstr.*, **1986**, *104*, 209147p].
- [12] Die Versuche wurden in einem mit dickwandigen Glasfenstern versehenen Stahlautoklaven ($V = 20 \text{ mL}$, $p_{\text{max}} = 300 \text{ bar}$, $T_{\text{max}} = 120^\circ\text{C}$) durchgeführt. Die Katalysatorkomponenten und **11** (1.50 mL, 9.60 mmol) wurden unter Luftaushluß vorgelegt und jeweils 30 bar CO und H_2 aufgepreßt. CO_2 (13.6 g) wurde mit einem Kompressor eingefüllt und die Reaktionsmischung dann auf 60°C aufgeheizt. Nach 19 h wurde jeweils eine Probe entnommen und gaschromatographisch und ^1H -NMR-spektroskopisch analysiert.



Schema 4. Rhodiumkatalysierte ($[\text{Rh}] = [\text{Rh}(\text{hfacac})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$) Hydroformylierung von 1-Octen **11** zu Nonanal **12a** und 2-Methyloctanal **12b** in scCO_2 .^[12] Reaktionsbedingungen siehe Text.