



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 20 266 T2** 2005.09.22

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 140 887 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 20 266.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/24416**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 956 601.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/35897**

(86) PCT-Anmeldetag: **18.10.1999**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **22.06.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.10.2001**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **15.09.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **22.09.2005**

(51) Int Cl.7: **C07D 307/89**

**C07D 209/48, C07B 37/04, C07C 279/04**

(30) Unionspriorität:

**210707 14.12.1998 US**

(73) Patentinhaber:

**General Electric Co., Schenectady, N.Y., US**

(74) Vertreter:

**Luderschmidt, Schüler & Partner, 65189  
Wiesbaden**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**BRUNELLE, Joseph, Daniel, Burnt Hills, US;  
GUGGENHEIM, Link, Thomas, Mount Vernon, US**

(54) Bezeichnung: **Phasentransfer-katalysiertes Verfahren zur Herstellung von Oxybisphthalimid oder Anhydridverbindungen**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

## Hintergrund der Erfindung

**[0001]** Diese Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von Oxybisphthalsäureverbindungen und, spezieller, auf deren Herstellung durch ein verbessertes Phasentransferkatalyseverfahren.

**[0002]** Oxybisphthalimide und Oxybis(phthalsäureanhydride) sind Zwischenprodukte für die Herstellung von Polyetherimiden. Die Oxybisphthalimide waren in einigen Fällen leichter herzustellen als die Oxybis(phthalsäureanhydride) und können anschließend durch Hydrolyse und Dehydrierung dazu umgewandelt werden. Es ist dennoch ebenso möglich, Oxybis(phthalsäureanhydride) direkt herzustellen.

**[0003]** Wie in US Patent 4,780,544 offenbart, wurden die Oxybisphthalimide durch Reaktion von nitrosubstituierten Phthalimiden mit einem Alkalimetallcarboxylat, wie Kaliumacetat, in einem dipolaren, aprotischen Lösemittel, wie Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid, hergestellt. Günstiger ist, wie in US Patent 4,933,469 beschrieben, deren Herstellung in einem nichtpolaren organischen Lösemittel, vorzugsweise in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators. Die Reaktionstemperaturen sind im Bereich von etwa 100 bis 400°C, meist etwa 150 bis 200°C. Ausbeuten über 70 % werden mit einem Dialkylaminopyridiniumsalz als Phasentransferkatalysator nur erhalten, wenn das Lösemittel in Gegenwart von Calciumhydroxid destilliert wurde, um Wasser zu entfernen; ähnliche Ausbeuten können auch durch die Verwendung von Tetraphenylphosphoniumbromid, einer sehr teuren Verbindung, als Katalysator erhalten werden. US Patent 4,808,731 offenbart die Herstellung von Oxybis(phthalsäureanhydrid) durch einfache Kondensation von nitro- oder fluorsubstituierten Phthalsäureanhydriden (Carboxylate werden nicht benötigt), ebenfalls in Gegenwart von einem Dialkylaminopyridin, allerdings wird offenbart, dass die Ausbeuten nicht höher als 57 % sind.

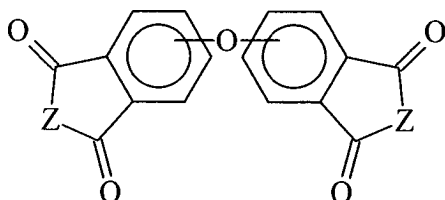
**[0004]** Ein Verfahren, das ähnlich zu dem der oben genannten Patente ist, aber beispielsweise Alkalimetallcarbonate anstelle von Carboxylaten verwendet, ist ebenfalls bekannt. US Patent 4,946,985 offenbart solch ein Verfahren, wobei das Carbonat in Verbindung mit Wasser verwendet wird. Nach US Patent 5,153,335 wird die Reaktion effizienter in Abwesenheit von Wasser und unter Verwendung einer Benzoesäure, wie 4-Chlorbenzoesäure, als Katalysator durchgeführt.

**[0005]** US Patent 5,132,423 offenbart die Verwendung von substituiertem Guanidiniumsalz als Phasentransferkatalysator für nukleophile, aromatische Substitutionsreaktionen, wie die Reaktion von Bisphenol A-Salzen mit halo- oder nitrosubstituierten Phthalimiden, um Bisphthalimide zu erhalten. Daraus ist allerdings nicht klar, ob die Reaktion zwischen einer substituierten Phthaloverbindung und einem Carboxylat- oder Carbonatsalz chemisch ähnlich ist.

## Zusammenfassung der Erfindung

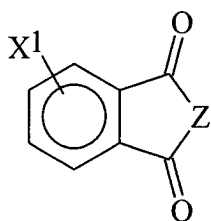
**[0006]** Die gegenwärtige Erfindung basiert auf der Entdeckung, dass substituierte Guanidiniumsalze verwendet werden können, um Oxybisphthalsäureverbindungen in unpolaren Lösemitteln herzustellen. Wenn diese so verwendet werden, gewähren diese die gewünschten Produkte in hoher Ausbeute, ohne dass lästige Trocknungsschritte für das Lösemittel durchgeführt werden müssten.

**[0007]** Die Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Oxybisphthalsäureverbindung der Formel:



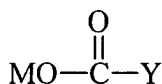
(I),

wobei Z O oder N-R<sup>1</sup> ist und R<sup>1</sup> C<sub>1-8</sub> Alkyl ist, bei dem man eine substituierte Phthalsäureverbindung der Formel



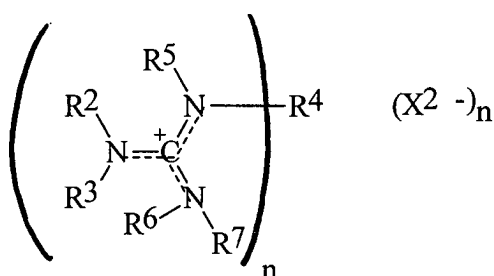
(II),

wobei X<sup>1</sup> Halo oder Nitro ist, mit zumindest einem Carboxylat der Formel



(III),

wobei Y C<sub>1-8</sub> Alkyl, OM oder OH ist und M ein Alkalimetall ist, in einem unpolaren Lösemittel und in Gegenwart von zumindest einem Phasentransferkatalysator in Kontakt bringt, wobei der Katalysator ein Guanidiniumsalz der Formel



(IV)

ist, wobei:

jedes von R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> ein primäres Alkylradikal ist und R<sup>4</sup> ein primäres Alkyl- oder ein primäres Alkenradikal ist, oder zumindest eine der Kombinationen R<sup>2</sup>-R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>-R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup>-R<sup>7</sup> mit dem verbindenden Stickstoffatom ein heterocyclisches Radikal bilden; X<sup>2</sup> ein Anion ist; und n 1 oder 2 ist.

#### Detaillierte Beschreibung; bevorzugte Ausführungsformen

**[0008]** Die substituierte Phthalsäureverbindung der Formel II kann ein Anhydrid oder ein Imid sein, wobei R<sup>1</sup> ein Alkylradikal ist, vorzugsweise ein primäres oder sekundäres, das 1–8 Kohlenstoffatome enthält. Methylradikale sind bevorzugt. Der X<sup>1</sup>-Substituent kann ein Nitro- oder Halogensubstituent (speziell Fluor, Chlor oder Brom) sein und kann in der 3- oder vorzugsweise der 4-Position sein. In den meisten Fällen sind die bevorzugten Verbindungen der Formel II 4-Nitrophthalimid, das 4-Chloranalogue und die korrespondierenden Anhydride.

**[0009]** Geeignete Carboxylate der Formel III schließen Alkanoate ein, in denen Y C<sub>1-8</sub> Alkyl und speziell Methyl ist, sowie Carbonate, in denen Y OM oder OH ist. M ist ein Alkalimetall, vorzugsweise Natrium oder Kalium.

**[0010]** Der Kontakt zwischen der Phthalsäureverbindung und dem Carboxylat wird in einem im Wesentlichen unpolaren Lösemittel bewirkt. Geeignete Lösemittel schließen aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, chlorierte aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol und 1,2,4-Trichlorbenzol sowie Ether und Sulfone, wie Phenylether, Diphenylsulfon und Sulfolan, ein. In den meisten Fällen werden Lösemittel mit einem Siedepunkt von zumindest 150°C bevorzugt, da es günstig ist, die Reaktion unter Rückfluss zu betreiben und die Verwendung von niedriger siedenden Lösemitteln kann unerwünschterweise die Reaktionszeit verlängern. Die bevorzugten Lösemittel sind o-Dichlorbenzol (ODCB) und 1,2,4-Trichlorbenzol, wobei ODCB im Allgemeinen aufgrund seiner Erhältlichkeit und seines relativ geringen Preises besonders bevorzugt ist.

**[0011]** Die Alkylradikalsubstituenten, wie R<sup>2-3</sup> und R<sup>5-7</sup>, im Guanidiniumsalz der Formel IV, das als Phasentransferkatalysator verwendet wird, sind primäre Alkylradikale, die im Allgemeinen etwa 1–12 und bevorzugt etwa 2–6 Kohlenstoffatome enthalten. Alternativ kann jede Kombination von solchen Radikalen mit den entsprechenden Stickstoffatomen ein heterozyklisches Radikal, wie Piperidin, Pyrrol und Morpholinradikale, bilden. R<sup>4</sup> ist im Allgemeinen ein Alkylradikal von der gleichen Struktur wie R<sup>2-3</sup> und R<sup>5-7</sup> oder ein C<sub>2-12</sub> Alkylradikal, bei dem die terminalen Kohlenstoffe primäre Kohlenstoffe sind, besonders bevorzugt ist R<sup>4</sup> C<sub>2-6</sub> Alkyl

oder gradkettiges C<sub>4-8</sub> Alkylen.

**[0012]** X<sup>2</sup> kann jedes Anion sein und ist vorzugsweise ein Anion einer starken Säure, Beispiele sind Chlorid, Bromid und Methansulfonat. Chlorid und Bromidionen sind im Allgemeinen bevorzugt. Der Wert von n ist 1 oder 2, in Abhängigkeit davon, ob R<sup>4</sup> Alkyl oder Alkylen ist.

**[0013]** Wie durch die gestrichelten Bindungen in Formel IV angezeigt, ist die positive Ladung im Guanidiniumsalz über ein Kohlenstoff- und drei Stickstoffatome delokalisiert. Es wird davon ausgegangen, dass dies zur Stabilität des Salzes unter den Bedingungen, die in der Erfindung zusammentreffen, beiträgt, welche relativ hohe Temperaturen einschließen.

**[0014]** Nach der Erfindung wird der Kontakt zwischen den oben beschriebenen Materialien bei reaktionsfördernden Bedingungen bewirkt, die im Allgemeinen Temperaturen von zumindest etwa 150°C, und vorzugsweise im Bereich von 150 bis 220°C und den Erhalt einer inerten Atmosphäre, wie Stickstoffatmosphäre, einschließen. Das molare Verhältnis von Carboxylat zu substituierter Phthalsäureverbindung ist meist zumindest 1 : 1 und vorzugsweise im Bereich von etwa 1,0–1,5 : 1. Der Phasentransferkatalysator ist im Allgemeinen in einer Menge von etwa 1–15 Molprozent, basierend auf der substituierten Phthalsäureverbindung, anwesend.

**[0015]** Wie zuvor erwähnt, ist zum Zweck der Erfindung kontinuierliches Trocknen von Reagenzien und/oder Lösemitteln während der Reaktion nicht nötig. Es ist ausreichend, vor der Reaktion sowohl das Carboxylat und die substituierte Phthalsäureverbindung im Vakuum, und das Lösemittel durch Kontakt mit einem wirksamen Trocknungsmittel, wie Molekularsieben, zu trocknen.

**[0016]** Ein Verfahren zur Herstellung von Hexaalkylguanidiniumhalogeniden, speziell Chloriden, schließt das Trocknen von Guanidiniumsalz durch azeotrope Destillation einer wässrigen Lauge, die das Salz zusammen mit einer Flüssigkeit, wie Toluol, enthält. Wenn so hergestellt, kann das Guanidiniumsalz durch anorganische Salzbestandteile der Lauge, meist Natriumchlorid, begleitet werden. Dies ist für die Leistung des Guanidiniumsalzes als Phasentransferkatalysator entsprechend der Erfindung in keiner Hinsicht nachteilig.

**[0017]** Es ist im Schutzbereich der Erfindung eingeschlossen, wie zuvor erwähnt, in Verbindung mit dem Phasentransferkatalysator zusätzliche Katalysatoren zu verwenden. Geeignete andere Katalysatoren, die zu einer weiteren Erhöhung der Ausbeute führen können, schließen Carbonsäuren, wie 4-Chlorbenzoesäure, ein. Wenn diese verwendet werden, kann der weitere Katalysator in einer Menge von 1–10 Molprozent, basierend auf der substituierten Phthalsäureverbindung, vorhanden sein.

**[0018]** Der Ablauf der Reaktion zwischen dem Carboxylat und der substituierten Phthalsäureverbindung kann durch Probennahme, Löschen mit einem sauren Reagenz, wie Essigsäure, Verdünnen mit einer geeigneten organischen Flüssigkeit, wie Acetonitril, und Analyse der Reaktanden und des Produkts durch Hochdruckflüssigchromatographie verfolgt werden. Die Isolation des Produkts aus der Reaktionsmischung kann durch konventionelle Mittel erreicht werden, typischerweise durch Kühlen, Abtrennen der Oxybisphthalsäureverbindung als Feststoff, Waschen und Trocknen.

**[0019]** Das Verfahren der Erfindung wird durch die folgenden Beispiele, die alle in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt wurden, veranschaulicht. Kaliumacetat und Kaliumcarbonat wurden zuvor im Vakuum bei 150°C getrocknet, substituierte Phthalimide und Phthalsäureanhydride bei 50°C und Guanidiniumsalze bei 100°C (es sei denn anders angegeben). Lösemittel wurden durch Kontakt mit aktiviertem 4A-Molekularsieb getrocknet.

#### Beispiele 1–2

**[0020]** Jeder von zwei 50 ml-Dreihalskolben, die mit Rührern und Stickstoffzufuhr ausgestattet waren, wurde mit 4,9 g (50 mmol) Kaliumacetat beladen und im Vakuum für 15 Minuten auf 180°C geheizt. Das Vakuum wurde durch Zugabe von Stickstoff aufgelöst und 10,3 g (50 mmol) 4-Nitro-N-methylphthalimid und 25 ml ODCB wurden zugegeben. 10 Molprozent von Hexaethylguanidiniumchlorid (HEGCl) oder Hexa-n-propylguanidiniumchlorid (HPGCl), basierend auf substituiertem Phthalimid, wurden vorsichtig als Lösung im 3 ml ODCB zugegeben, um eine stark exotherme Reaktion zu vermeiden. Die Mischung verfärbte sich durch die Entwicklung von Stickoxyden dunkelbraun. Periodisch wurden Proben entnommen und auf verbleibendes, substituiertes Phthalimid analysiert. Das Produkt war das gewünschte 4,4'-Oxybis (N-methylphthalimid).

**[0021]** Die Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt. Verglichen wird mit Vergleichsversuch 1, bei dem N-(2-Ethylhexyl)-4-dimethylaminopyridinchlorid (EHDMAP) als Phasentransferkatalysator bei gleichem Gehalt

in Molprozent verwendet wird, und Vergleichsversuch 2, wobei die Reaktion in Dimethylformamid ohne Verwendung eines Phasentransferkatalysators durchgeführt wurde, wie in Bsp. 1 des zuvor erwähnten US-Patents 4,780,544 offenbart.

Tabelle I

Beispiel	1	2	Vergleichsversuch 1	Vergleichsversuch 2
Katalysator	HEGCl	HPGCl	EHDMAp	--
Zeit, Stunden	Verbleibende substituierte Phthalimide, in %			
0,25	70	71,2	81,7	82
1	37	--	65	75,4
2	--	41,8	--	63,3
3	0	25,9	36	--
4	--	--	--	46,9
6	--	0	--	43,3

**[0022]** Die Verbesserung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Erfindung im Vergleich zur jeweiligen Verwendung von Aminopyridin als Phasentransferkatalysator und eines dipolaren aprotischen Lösemittels ohne Phasentransferkatalysator ist offensichtlich.

Beispiel 3

**[0023]** Das Verfahren der Beispiele 1–2 wurde wiederholt, mit dem Unterschied, dass 5 Molprozent HEGCl verwendet wurden, das Lösemittel 1,2,4-Trichlorbenzol war und die Reaktionstemperatur 215°C betrug. Die Resultate sind im Vergleich mit Vergleichsversuch 3, bei dem als Phasentransferkatalysator gleich viel Molprozent Tetraphenylphosphoniumchlorid (TPPC) verwendet wurde, in Tabelle II aufgeführt.

Tabelle II

Beispiel	Bsp. 3	Vergleichsversuch 3
Katalysator	HEGCl	TPPC
Zeit, Stunden	Verbleibende substituierte Phthalimide, in %	
0,5	50,4	94,6
1	45,2	94,2
2	35,9	93,8
Endgültige Ausbeute, in %	60,9	6,2

**[0024]** Die Ergebnisse zeigen die Überlegenheit von Hexaalkylguanidiniumsalzen in Bezug auf die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit.

Beispiel 4

**[0025]** Das Verfahren von Bsp. 3 wurde wiederholt, wobei Kaliumacetat auf equimolarer Basis durch Kaliumcarbonat ersetzt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle III aufgeführt.

Tabelle III

Beispiel	Bsp. 4	Vergleichsversuch 4
Katalysator	HEGCl	TPPC
Zeit, Stunden	Verbleibende substituierte Phthalimide, in %	
0,5	74	98
1	44	98
2	23,2	99
4	13,8	96
Endgültige Ausbeute, in %	69	1,7

**[0026]** Diese Ergebnisse stimmen mit denen aus Bsp. 3 überein und zeigen, dass Alkalimetallcarbonate in Abwesenheit von Wasser ebenfalls wirksame Reagenzien zur Herstellung von Oxybisphthalsäureverbindungen nach dieser Erfindung sind.

Beispiel 5

**[0027]** Das Verfahren aus Bsp. 4 wurde wiederholt, wobei zusätzlich 5 Molprozent, basierend auf dem substituierten Phthalimid, 4-Chlorbenzoesäure als zusätzlicher Katalysator zugegeben wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV aufgeführt.

Tabelle IV

Beispiel	Bsp. 5	Vergleichsversuch 5
Katalysator	HEGCl	TPPC
Zeit, Stunden	Verbleibende substituierte Phthalimide, in %	
0,5	85	96
1	76	96
2	54,9	95,3
4	40,3	95
6	36,4	92,5
Endgültige Ausbeute, in %	59	5,2

Beispiel 6

**[0028]** Das Verfahren aus Bsp. 4 wurde wiederholt, wobei das Nitrophthalimid durch 4-Chlor-N-methylphthalimid auf equimolarer Basis ersetzt wurde, und 1 Molprozent HEGCl verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle V aufgeführt, im Vergleich mit der Verwendung von 0,5 Molprozent TPPC.

Tabelle V

Beispiel	Bsp. 6	Vergleichsversuch 6
Katalysator	HEGCI	TPPC
Zeit, Stunden	Verbleibende substituierte Phthalimide, in %	
1	79,6	40
2	53,5	32,8
3	33,2	26,3
Endgültige Ausbeute, in %	69,3	64,5

[0029] Die Ergebnisse der Beispiele 5–6 sind in Übereinstimmung mit den der vorangegangenen Beispiele.

## Beispiel 7

[0030] Ein erster 2-Liter ölummantelter Reaktor mit einem Bodenventil wurde mit einem mechanischen Rührer, einer Dean-Stark-Falle, auf die ein Rückflusskühler aufgesetzt war, und einem Stickstoffzufluss ausgestattet. Dieser wurde mit 260,8 g (1,265 Mol) 4-Nitro-N-methylphthalimid, 473 ml ODCB und 25 g (95 mmol) HEGCI (getrocknet aus einer Laugenlösung, wie oben beschrieben) beladen. Die Lösung wurde unter Rückfluss gekocht und 100 ml ODCB wurden im Stickstoffstrom entfernt.

[0031] Ein zweiter, ähnlich ausgestatteter 2-Liter Ölmantelreaktor wurde unter dem 1. Reaktor angeordnet und mit 124 g (1,265 Mol) Kaliumacetat und 293 ml ODCB beladen. Die Mischung wurde erhitzt und ODCB wurde in gleicher Weise entfernt.

[0032] Der Gehalt des 1. Reaktors wurde während 10 Min unter Rühren durch eine Transferleitung in den 2. Reaktor transferiert, wobei die Temperatur bei 185°C gehalten wurde. Rückfluss wurde beobachtet und es entwickelten sich farblose Stickoxyde, die sich beim Aussetzen an Luft braun färbten. Wärmen und Rühren wurde während 6 Stunden fortgesetzt, wonach die Mischung abgekühlt wurde und die Feststoffe während 4 Stunden durch Absaugfiltration durch einen Trichter mit Fritte entfernt wurden.

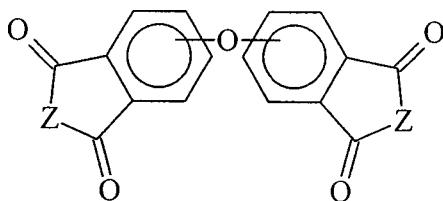
[0033] Die so entfernten Feststoffe wurden zweimal mit je 100 ml-Portionen Wasser gewaschen und im Vakuum bei 140°C getrocknet, wodurch das gewünschte 4,4'-Oxybis (N-methylphthalimid) in einer Ausbeute von 71 % erhalten wurde.

## Beispiel 8

[0034] Das Verfahren aus Bsp. 7 wurde wiederholt, wobei 4-Nitro-N-Methylphthalimid auf equimolarer Basis durch 4-Nitrophthalsäureanhydrid ersetzt wurde. Das Produkt ist das gewünschte 4,4'-Oxybis(phthalsäureanhydrid).

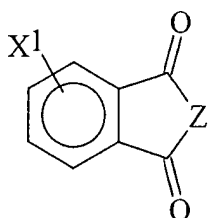
## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Oxybisphthalsäureverbindung der Formel



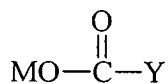
(I),

wobei Z O oder N-R<sup>1</sup> ist und R<sup>1</sup> C<sub>1-8</sub> Alkyl ist, bei dem man eine substituierte Phthalsäureverbindung der Formel



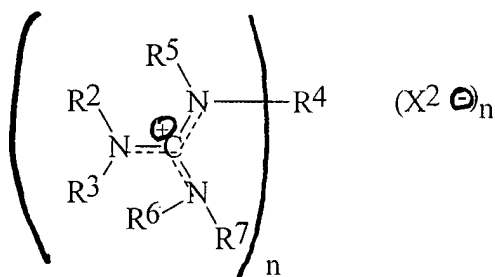
(II),

wobei X<sup>1</sup> Halo oder Nitro ist, mit zumindest einem Carboxylat der Formel



(III),

wobei Y C<sub>1-8</sub> Alkyl, OM oder OH ist und M ein Alkalimetall ist, in einem unpolaren Lösemittel und in Gegenwart von zumindest einem Phasentransferkatalysator in Kontakt bringt, wobei der Katalysator ein Guanidiniumsalz der Formel



(IV)

ist, wobei:

jedes von R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> ein primäres Alkylradikal ist und R<sup>4</sup> ein primäres Alkyl- oder ein primäres Alkenradikal ist, oder zumindest eine der Kombinationen R<sup>2</sup>-R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>-R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup>-R<sup>7</sup> mit dem verbindenden Stickstoffatom ein heterocyclisches Radikal bilden;

X<sup>2</sup> ein Anion ist; und

n 1 oder 2 ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X<sup>1</sup> sich in der 4-Position befindet.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass X<sup>1</sup> Nitro oder Chlor ist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass Z N-R<sup>1</sup> ist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>1</sup> Methyl ist
6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass Z O ist.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass M Natrium oder Kalium ist.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass Y Alkyl ist.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass Y Methyl ist.
10. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass Y OM oder OH ist.
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X<sup>2</sup> ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Chlorid, Bromid und Methansulfonat.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass X<sup>2</sup> Chlorid ist.
13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösemittel ein chlorierter, aromatischer Kohlenwasserstoff ist.



14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösemittel o-Dichlorbenzol oder 1,2,4-Trichlorbenzol ist.

15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur mindestens 150°C beträgt.

16. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von Carboxylat zu substituierter Phthalsäureverbindung im Bereich von 1,0–1,5 : 1 ist.

17. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass jedes von R<sup>1-7</sup> Ethyl ist und n 1 ist.

18. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass jedes von R<sup>1-7</sup> n-propyl ist und n 1 ist.

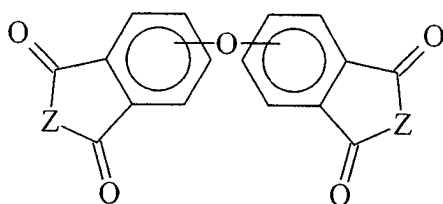
19. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Phasentransferkatalysator in einer Menge von 1 bis 15 Molprozent, in Bezug auf die substituierte Phthalsäureverbindung, vorliegt.

20. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Carbonsäure als zusätzlicher Katalysator verwendet wird.

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbonsäure 4-Chlorbenzoesäure ist.

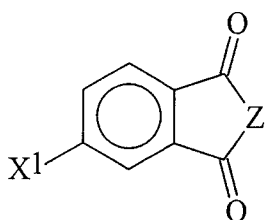
22. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbonsäure in einer Menge von 1 bis 10 Molprozent, in Bezug auf die substituierte Phthalsäureverbindung, vorliegt.

23. Verfahren zur Herstellung einer Oxybisphthalsäureverbindung der Formel



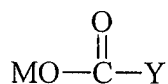
(I),

wobei Z O oder N-CH<sub>3</sub> ist, bei dem man eine substituierte Phthalsäureverbindung der Formel



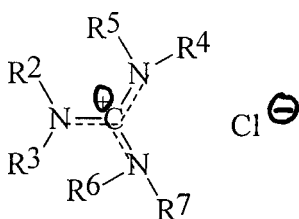
(II),

wobei X<sup>1</sup> Halo oder Nitro ist, mit zumindest einem Carboxylat der Formel



(III),

wobei Y C<sub>1-8</sub> Alkyl, OK oder OH ist, in einem unpolaren Lösemittel und in Gegenwart von zumindest einem Phasentransferkatalysator in Kontakt bringt, wobei der Katalysator ein Guanidiniumsalz der Formel



(IV)

ist, wobei:

jedes von  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  und  $R^7$  Ethyl oder n-Propyl ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen