

文章编号: 1006-9941(2012)05-0596-05

## 对二甲氨基苯基五唑和对羟基苯基五唑的低温合成与 NMR 表征

徐敏, 毕福强, 张皋, 王民昌, 葛忠学, 陈智群, 许诚

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 分别以对二甲氨基苯胺和对羟基苯胺为原料, 在  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  条件下合成出对二甲氨基苯基五唑 ( $p$ -DMAPP) 和对羟基苯基五唑 ( $p$ -HPP)。用低温  $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR、 $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC、 $^{15}\text{N}$  NMR 和  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HMBC 表征了它们的结构。结果表明, 其氢谱和碳谱数据与文献值一致。五唑的 N 信号分别被指配为:  $p$ -DMAPP, N-1 ( $\delta_{\text{N}} - 80.0$ ), N-2/5 ( $\delta_{\text{N}} - 27.3$ ), N-3/4 ( $\delta_{\text{N}} 5.1$ ); 对  $p$ -HPP, N-1 ( $\delta_{\text{N}} - 84.1$ ), N-2/5 ( $\delta_{\text{N}} - 28.1$ ), N-3/4 ( $\delta_{\text{N}} 4.2$ )。

**关键词:** 有机化学; 对二甲氨基苯基五唑; 对羟基苯基五唑; 合成; 核磁共振

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.05.017

### 1 引言

全氮材料全部由氮原子组成, N—N 单键与 N—N 三键之间巨大的能量差使其储存着巨大的能量, 同时还具有高密度、产气量大、产物清洁等特点, 因此在含能材料领域具有潜在的应用前景, 引起研究者的广泛关注<sup>[1-5]</sup>。其中, 五唑化合物结构中含有  $\text{N}_5$  的全氮结构单元, 是制备全氮离子  $\text{N}_5^-$  的关键前体化合物。1956 年, Huisgen 和 Ugi 在低温条件下首次合成出能稳定存在的苯基五唑化合物<sup>[6]</sup>, 这些化合物在  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上迅速分解成苯基叠氮化合物和氮气<sup>[7-8]</sup>。随后, 国外在探索较稳定的苯基五唑方面进行了大量的研究工作, 合成出了一系列含不同取代基的苯基五唑类化合物, 并进行了低温核磁共振 (NMR)、质谱、低温单晶衍射等方面的表征<sup>[9-14]</sup>。国内张佳莉等人<sup>[15]</sup>报道了对二甲氨基苯基五唑 ( $p$ -DMAPP) 的合成与稳定性研究, 但仅获得该化合物的  $^1\text{H}$  NMR 数据。在苯基五唑类化合物中,  $p$ -DMAPP<sup>[9-10]</sup> 和对羟基苯基五唑 ( $p$ -HPP)<sup>[13]</sup> 是稳定性较好的两个五唑类化合物, 有望通过二者的去芳基化反应制备出全氮离子  $\text{N}_5^-$ <sup>[16]</sup>。

本研究以  $^{15}\text{N}$  标记的叠氮化钠为原料, 通过优化实验条件, 在低温条件下合成出了  $^{15}\text{N}$  标记的  $p$ -DMAPP 和  $p$ -HPP。利用低温一维和二维 NMR 技术对两种化合物的结构进行了表征, 其中利用二维

$^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  远程相关谱 ( $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HMBC) 对五唑环的所有氮信号进行了归属, 修订了文献 [14] 对  $p$ -HPP 五唑环  $^{15}\text{N}$  NMR 的归属错误。

### 2 实验

#### 2.1 主要仪器与试剂

试剂: 二甲氨基苯胺盐酸盐和对氨基苯酚, 化学纯, 北京世纪裕立化学有限公司; 浓盐酸, 分析纯, 西安三浦精细化工厂; 亚硝酸钠和甲醇均为分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 氘代甲醇 ( $\text{MeOH-d}_4$ , 99.8%)、氘代二氯甲烷 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-d}_2$ , 99.8%)、 $^{15}\text{N}$  标记的叠氮化钠, 分析纯, 美国 CIL 公司。

仪器: 瑞士 Bruker 公司 AV500 型 (500 MHz) 超导核磁共振仪。

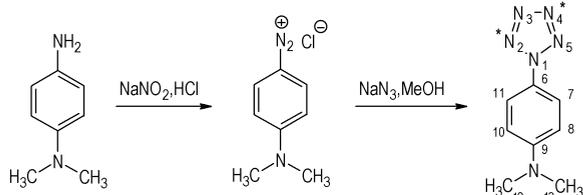
#### 2.2 合成实验

##### 2.2.1 $p$ -DMAPP 的合成

在圆底烧瓶中加入对二甲氨基苯胺盐酸盐 (2.536 g, 12 mmol)、水 (22 mL) 和浓盐酸 (36%, 0.242 g, 2.4 mmol), 控制溶液温度为  $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右, 滴加亚硝酸钠 (0.92 g, 13.2 mmol) 水溶液, 加毕,  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  反应 30 min, 加入预冷却的甲醇, 丙酮/干冰浴冷却反应液, 待反应液温度降至  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 滴加  $^{15}\text{N}$  标记的  $\text{NaN}_3$  (0.871 g, 13.2 mmol) 溶液, 控制反应温度不超过  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 加毕, 于  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右反应 40 min, 低温过滤, 低温真空干燥 2 h, 获得产物  $p$ -DMAPP。反应见 Scheme 1。

收稿日期: 2011-12-08; 修回日期: 2012-04-01

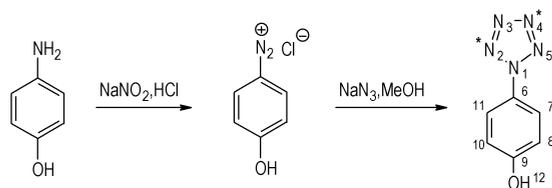
作者简介: 徐敏 (1980-), 女, 工程师, 硕士研究生, 主要从事火炸药波谱学研究。e-mail: naturemin2001@yahoo.com.cn



Scheme 1

### 2.2.2 *p*-HPP 的合成

在圆底烧瓶中加入对氨基苯酚 (1.378 g, 12.5 mmol)、水 (10 mL) 和浓盐酸 (36%, 1.394 g, 13.75 mmol), 控制溶液温度为  $-2 \sim 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 滴加亚硝酸钠 (0.958 g, 13.75 mmol) 水溶液, 加毕,  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  反应 30 min, 加入预冷却的甲醇, 丙酮/干冰浴冷却反应液, 待反应液温度降至  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 滴加  $^{15}\text{N}$  标记的  $\text{NaN}_3$  (0.908 g, 13.75 mmol) 溶液, 控制反应温度不超过  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 加毕, 于  $-35 \sim -40\text{ }^{\circ}\text{C}$  下反应 50 min, 低温过滤, 低温真空干燥 2 h, 获得产物 *p*-HPP。反应见 Scheme 2。



Scheme 2

### 2.3 NMR 分析

*p*-DMAPP 以氘代二氯甲烷为溶剂, *p*-HPP 以氘代甲醇为溶剂,  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  下用  $\Phi 5\text{ mm}$  核磁管在多核宽带 BBO 探头中测定。

一维实验:  $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR 内标 TMS。 $^1\text{H}$  NMR 的工作频率为 500.13 MHz, 谱宽为 8000 Hz, 数据点为 65536, 弛豫延迟为 1 s;  $^{13}\text{C}$  NMR 的工作频率为 125.72 MHz, 谱宽为 30000 Hz, 数据点为 65536, 弛豫延迟为 2 s。 $^{15}\text{N}$  NMR 以  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  为外标 ( $\delta_{\text{N}} 0$ ), 工作频率为 50.66 MHz, 谱宽 30412 Hz, 数据点为 65536, 弛豫延迟为 10 s。

二维实验: 所有二维实验均采用 Bruker 标准脉冲序列。其中  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  远程相关谱 ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC)  $F_1$  维谱宽为 20492 Hz,  $F_2$  谱宽为 6000 Hz, 采样数据点阵;  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HMBC 谱  $F_1$  维谱宽为 30412 Hz,  $F_2$  谱宽为 6000 Hz, 采样点阵  $t_2 \times t_1 = 1024 \times 512$ 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 五唑低温成环反应

本文尝试参照文献 [9-10, 14] 方法进行  $^{15}\text{N}$  标

记的 *p*-DMAPP 和 *p*-HPP 的合成研究, 结果发现, 收率较低, 因此需对该反应进行优化。

在重氮化反应结束后, 文献 [9-10, 14] 中均将重氮盐溶液转移至预冷却的甲醇中, 在实验操作中发现, 粘稠的重氮盐溶液的转移操作不易进行, 而且在重氮盐溶液的转移过程中, 如果温度升高有可能造成重氮盐的分解, 带来安全上的隐患。而将预冷却的甲醇溶液直接加至重氮盐溶液中, 避免了重氮盐溶液的转移, 使其仅需一套反应装置即可满足实验需求, 简化了实验操作。

同时发现文献 [9-10, 14] 中在该反应中均需加入正己烷或石油醚作为辅助溶剂, 但是在合成实验中发现, 不添加正己烷或石油醚时, 该反应的收率较高, 所得产物为苯基五唑类化合物和叠氮基苯类化合物的混合物。通过对照混合物与纯叠氮化合物的图谱 (图 1~图 4), 可较容易地区分五唑类化合物与叠氮基苯类化合物信号峰, 因此, 该混合物对 NMR 分析的影响较小, 无需进行分离提纯。

### 3.2 氢谱、碳谱分析

采用低温条件的一维  $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR 技术, 对合成出的 *p*-DMAPP 和 *p*-HPP 样品进行分析, 并分别与分解产物对二甲氨基苯基叠氮 (*p*-DMAPA) 和对羟基苯基叠氮 (*p*-HPA) 进行对照分析 (图 1~图 4)。

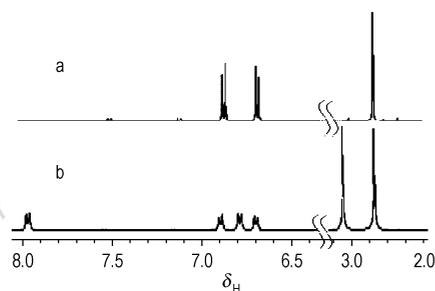


图 1 *p*-DMAPA (a) 和 *p*-DMAPP (b) 的  $^1\text{H}$  NMR 局部放大图谱  
Fig. 1 Part of the  $^1\text{H}$  NMR spectra of *p*-DMAPA (a) and *p*-DMAPP (b)

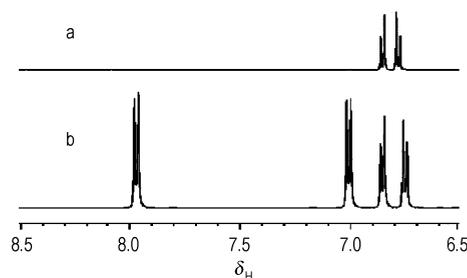


图 2 *p*-HPA (a) 和 *p*-HPP (b) 的  $^1\text{H}$  NMR 局部放大图谱  
Fig. 2 Part of the  $^1\text{H}$  NMR spectra of *p*-HPA (a) and *p*-HPP (b)

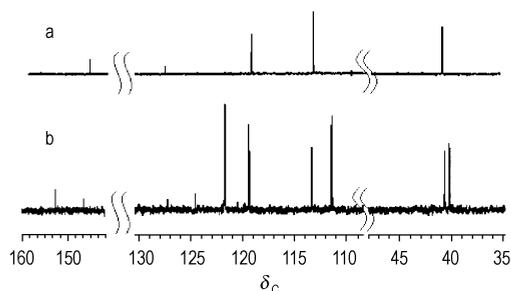


图3 *p*-DMAPA (a)和 *p*-DMAPP (b)的 $^{13}\text{C}$  NMR 局部放大图谱  
Fig.3 Part of the  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of *p*-DMAPA (a) and *p*-DMAPP (b)

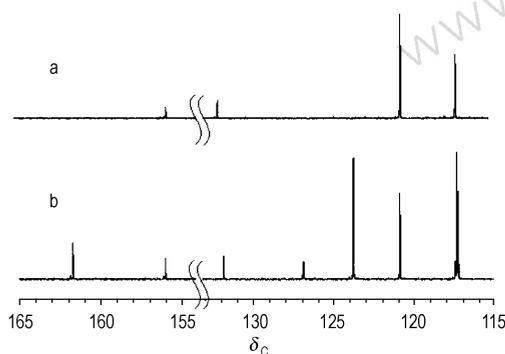


图4 *p*-HPA (a)和 *p*-HPP (b)的 $^{13}\text{C}$  NMR 局部放大图谱  
Fig.4 Part of the  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of *p*-HPA (a) and *p*-HPP (b)

图1和图3中 *p*-DMAPP 的 $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR 谱均显示了芳环及烷基 2 个区间的信号,与 *p*-DMAPA 的 $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR 谱对照可知  $\delta_{\text{H}}$  7.96 (2H, d)、 $\delta_{\text{H}}$  6.80 (2H, d)、 $\delta_{\text{H}}$  3.07 (6H, s) 为 *p*-DMAPP 的 $^1\text{H}$  NMR 信号,  $\delta_{\text{C}}$  151.6、127.2、124.5、111.3、40.2 为 *p*-DMAPP 的 $^{13}\text{C}$  NMR 信号。根据化学位移可归属  $\delta_{\text{H}}$  7.96 (2H, d)、 $\delta_{\text{H}}$  6.80 (2H, d) 为苯环上的 H 信号,  $\delta_{\text{H}}$  3.07 (6H, s) 为二甲氨基部分的甲基信号 H-12/13;  $\delta_{\text{C}}$  151.6、127.2、124.5、111.3 为苯环上的 C 信号,  $\delta_{\text{C}}$  40.2 为二甲氨基部分的甲基信号 C-12/13。

图2中 *p*-HPP 的 $^1\text{H}$  NMR 谱显示了芳环区间的信号,根据化学位移并与 *p*-HPA 的 $^1\text{H}$  NMR 谱对照可知  $\delta_{\text{H}}$  7.97 (2H, d)、 $\delta_{\text{H}}$  7.01 (2H, d) 为 *p*-HPP 苯环上的信号。图4中 *p*-HPP 与 *p*-HPA 的 $^{13}\text{C}$  NMR 谱对照可知,  $\delta_{\text{C}}$  161.8、126.9、123.8、117.4 为 *p*-HPP 苯环上的信号。具体的归属有待二维实验进一步确定。

由 *p*-DMAPP 的 $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC 图谱(图5a)可知,  $\delta_{\text{C}}$  151.6 与 H-7/11、H-12/13 相关,应归属为 C-9;  $\delta_{\text{C}}$  124.5 与 H-8/10 相关,归属为 C-6;结合 HSQC 谱,  $\delta_{\text{C}}$  121.7 归属为 C-7/11,  $\delta_{\text{C}}$  111.3 归属为 C-8/10。

由 *p*-HPP 的 HMBC 图谱(图5b)可知,  $\delta_{\text{C}}$  161.8 与 H-7/11、H-8/10、H-12 相关,应归属为 C-9;  $\delta_{\text{C}}$  126.9 与 H-7/11、H-8/10 相关,归属为 C-6;结合 HSQC 谱,  $\delta_{\text{C}}$  123.8 归属为 C-7/11,  $\delta_{\text{C}}$  117.4 归属为 C-8/10。详细数据见表1。

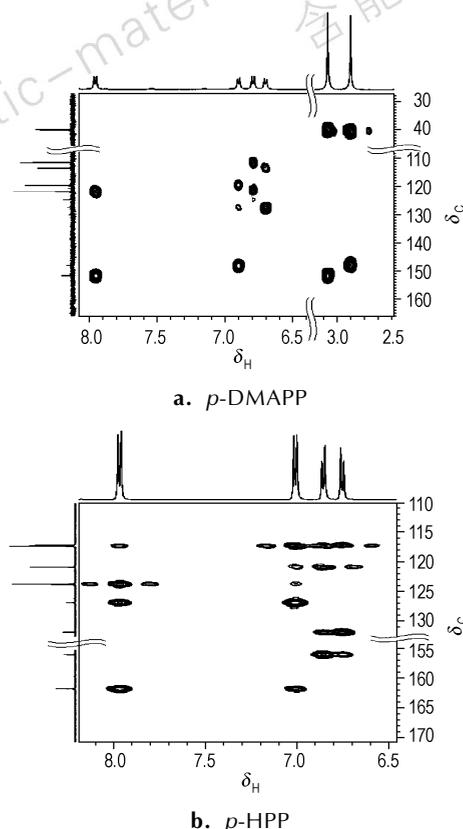


图5 *p*-DMAPP(a)和 *p*-HPP(b)的 $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC 局部放大图谱  
Fig.5 Part of the  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC spectrum of *p*-DMAPP (a) and *p*-HPP (b)

表1 两种苯基五唑类化合物的 NMR 数据

Table 1 NMR data of the two pentazolates

compound	position	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{N}}$
<i>p</i> -DMAPP	1	/	/	-80.0
	2/5	/	/	-27.3
	3/4	/	/	5.1
	6	/	124.5	/
	7/11	7.96	121.7	/
	8/10	6.80	111.3	/
<i>p</i> -HPP	9	/	151.6	/
	12/13	3.07	40.2	/
	1	/	/	-84.1
	2/5	/	/	-28.1
	3/4	/	/	4.2
	6	/	126.9	/
7/11	7.97	123.8	/	
8/10	7.01	117.4	/	
9	/	161.8	/	

氢谱、碳谱的核磁数据与文献值[9, 14-15]一致, 确认合成出的化合物结构为 *p*-DMAPP 和 *p*-HPP。

### 3.3 氮谱分析

$^{15}\text{N}$  标记 *p*-DMAPP 的一维  $^{15}\text{N}$  NMR 图谱(图 6a) 显示  $\delta_{\text{N}}$  5.1、 $\delta_{\text{N}}$  -27.3、 $\delta_{\text{N}}$  -146.9 三组信号, 分别对应 *p*-DMAPP 及其分解产物 *p*-DMAPA 的  $^{15}\text{N}$  标记的氮原子。根据化学位移判断,  $\delta_{\text{N}}$  5.1、 $\delta_{\text{N}}$  -27.3 为 *p*-DMAPP 五唑环的信号,  $\delta_{\text{N}}$  -146.9 为 *p*-DMAPA 的信号。同理,  $^{15}\text{N}$  标记 *p*-HPP 的一维  $^{15}\text{N}$  NMR 图谱(图 6b) 中  $\delta_{\text{N}}$  4.2、 $\delta_{\text{N}}$  -28.1 为 *p*-HPP 五唑环的信号,  $\delta_{\text{N}}$  -151.1 为 *p*-HPA 的信号。

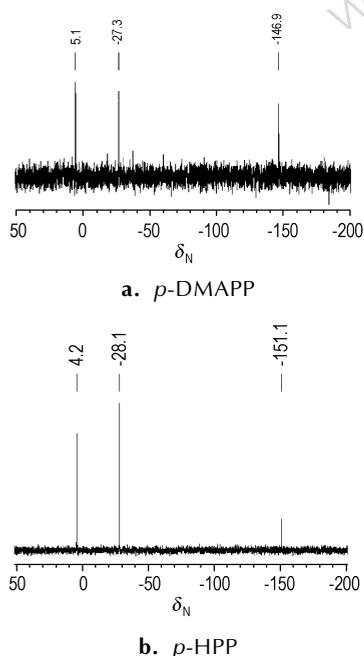


图 6  $^{15}\text{N}$  标记 *p*-DMAPP (a) 和 *p*-HPP (b) 的  $^{15}\text{N}$  NMR 局部放大图谱  
Fig. 6 Part of the  $^{15}\text{N}$  NMR spectrum of the  $^{15}\text{N}$  labeled *p*-DMAPP (a) and *p*-HPP (b)

为了完成五唑环的确认, 采用二维  $^{15}\text{N}$  NMR 实验技术对  $^{15}\text{N}$  标记的 *p*-DMAPP 和 *p*-HPP 进行分析, 同时也进一步确认了  $^1\text{H}$  NMR 的归属。

由 *p*-DMAPP 的  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HMBC 局部放大图(图 7a) 可知,  $\delta_{\text{N}}$  -27.3 与  $\delta_{\text{H}}$  7.96 有强相关, 与  $\delta_{\text{H}}$  6.80 有弱相关, 由 *p*-DMAPP 结构式可知, 五唑环、苯环以及苯环上的氢都在同一个平面上, N-2/5 比 N-3/4 距离苯环上的 H-7/11 要近, 因此认为  $\delta_{\text{N}}$  -27.3 为 N-2/5 的信号,  $\delta_{\text{N}}$  5.1 为 N-3/4 的信号, 也进一步确认了  $\delta_{\text{H}}$  7.96 为 H-7/11 的信号; 由图 7a 可知, H-7/11 与  $\delta_{\text{N}}$  -80.0 处一个弱相关信号, 而在图 6a 中  $\delta_{\text{N}}$  -80.0 处并无信号, 根据化学位移及相关性分析认

为  $\delta_{\text{N}}$  -80.0 为未标记的 N-1 的信号。

同理, 由 *p*-HPP 的  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HMBC 局部放大图(图 7b) 可知,  $\delta_{\text{N}}$  -28.1 为 N-2/5 的信号,  $\delta_{\text{N}}$  4.2 为 N-3/4 的信号,  $\delta_{\text{N}}$  -84.1 为未标记的 N-1 的信号。文献[14] 中报道, 在  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  下, 1:1 的  $\text{CD}_3\text{CN}$ - $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  混合溶剂中, *p*-HPP 的  $^{15}\text{N}$  NMR 信号归属为: 4.2 (N-2/5), -27.6 (N-3/4), -81.6 (N-1)。该文献中对五唑环的 N-2/5 和 N-3/4 的归属恰好与本文的归属颠倒了, 这不是取代基、溶剂、温度不同所引起的位移差所能解释。

由此对五唑环的 N-2/5 和 N-3/4 进行了归属确认, 同时找到了 N-1 的信号, 修订了文献中对 *p*-HPP 五唑环  $^{15}\text{N}$  NMR 的归属错误, 两种苯基五唑类化合物的  $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR、 $^{15}\text{N}$  NMR 数据归纳于表 1。

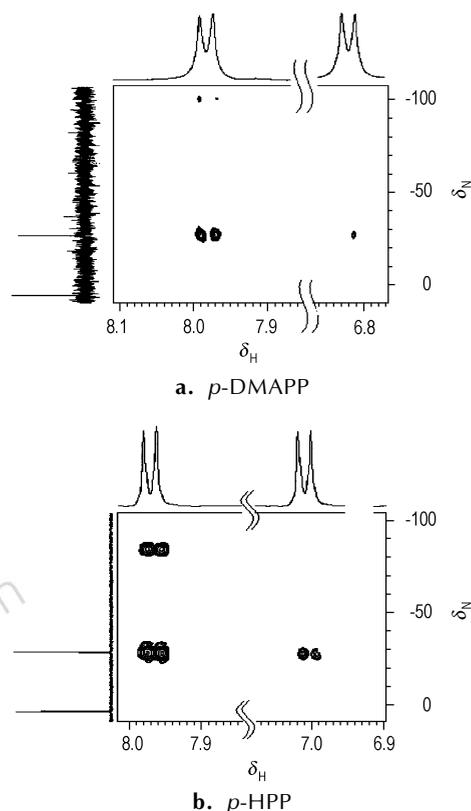


图 7  $^{15}\text{N}$  标记 *p*-DMAPP (a) 和 *p*-HPP (b) 的  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HMBC 局部放大图谱

Fig. 7 Part of the  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HMBC spectrum of the  $^{15}\text{N}$  labeled *p*-DMAPP (a) and *p*-HPP (b)

## 4 结 论

(1) 以  $^{15}\text{N}$  标记的叠氮化钠为原料, 低温条件下获得了  $^{15}\text{N}$  标记的对二甲氨基苯基五唑和对羟基苯基五唑。

(2) 对二甲氨基苯基五唑和对羟基苯基五唑的氢谱、碳谱归属与文献值一致。

(3) 通过一维和二维氮谱技术, 对两种苯基五唑类化合物中五唑环的 N-2/5 和 N-3/4 归属进行了确认, 同时找到了 N-1 的信号, 修订了文献中对 *p*-HPP 五唑环<sup>15</sup>N NMR 的归属错误, 全面归属了五唑环上的所有信号。

#### 参考文献:

- [1] Nguyen M T. The polynitrogen compounds: 1. structure and stability of N<sub>4</sub> and N<sub>5</sub> systems[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2003, 244(93): 93–113.
- [2] Vij Ashwani. Polynitrogen & high nitrogen chemistry: a new world of challenges[R]. ADA422668, 2004.
- [3] Kerkines S K, Papakondylis A, Mavridis A. On the bonding nature of the N<sub>5</sub><sup>+</sup> (= N(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>) cation and related species N(CO)<sub>x</sub><sup>+</sup>, N(NH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>, and NR<sub>x</sub><sup>+</sup>, x=1, 2 and R=He, Ar, Kr. Do we really need the resonance concept[J]. *J Phys Chem A*, 2002, 106(17): 4435–4442.
- [4] Christe K O, Wilson W W, Sheehy J A, et al. High energy density materials: Synthesis and characterization of the pentanitrogen (1+) cation, N<sub>5</sub><sup>+</sup>, a novel homoleptic polynitrogen ion[R]. AD408655, 1999.
- [5] Butler R N, Stephens J C, Hanniffy J M. First reversible protonation of the all-nitrogen 1-aryl pentazole ring[J]. *Tetrahedron Letters*, 2004, 45(9): 1977–1979.
- [6] Huisgen R, Ugi I. Zur lösung eines klassischen problems der organischen stickstoff-chemie [J]. *Angew Chem*, 1956, 68(22): 705–706.
- [7] Katritzky A R. *Advances in Heterocyclic Chemistry*[M]. New York: Academic Press, 1964.
- [8] Katritzky A R. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*[M]. New York: Pergamon Press, 1984.
- [9] Östmark Henric, Wallin Sara, Brinck Tore, et al. Detection of pentazolate anion (cyclo-N<sub>5</sub><sup>-</sup>) from laser ionization and decomposition of solid *p*-dimethylaminophenylpentazole[J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 379(6): 539–546.
- [10] Hahma A, Holmberg E, Hore N, et al. Synthesis and characterization of phenylpentazoles[C]//33<sup>rd</sup> Int. Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, June 25-28, 2002: 62/1-62/15.
- [11] Butler R N, Fox A, Collier S, et al. Pentazole chemistry: The mechanism of the reaction of aryldiazonium chlorides with azide ion at -80 °C: concerted versus stepwise formation of arylpentazoles, detection of a pentazene intermediate, a combined <sup>1</sup>H and <sup>15</sup>N NMR experimental and ab initio theoretical study[J]. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1998: 2243–2247.
- [12] Raffaello Muller, Wallis John D., Wolfgang von Philipsborn. Direct structural proof for the pentazole ring system in solution by <sup>15</sup>N NMR spectroscopy[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1985, 24(6): 513–515.
- [13] Vij A, Pavlovich J G, Wilson W W, et al. Experimental detection of the pentaazacyclopentadienide (pentazolate) anion, cyclo-N<sub>5</sub><sup>-</sup> [J]. *Angew Chem*, 2002, 114(16): 3177–3180.
- [14] Wallis J D, Dunitz J D. An all-nitrogen aromatic ring system: structural study of 4-dimethylaminophenylpentazole [J]. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1983: 910–911.
- [15] 张佳利, 庞思平, 李玉川, 等. 1-(对二甲氨基苯基)五唑的合成研究[J]. *含能材料*, 2006, 14(5): 355–357.  
ZHANG Jia-li, PANG Si-ping, LI Yu-chuan, et al. Synthesis of 1-(*p*-Dimethylaminophenyl) pentazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(5): 355–357.
- [16] Butler R N, Hanniffy J M, Stephens J C, et al. A ceric ammonium nitrate *N*-dearylation of *N-p*-anisylazoles applied to pyrazole, triazole, tetrazole, and pentazole rings: release of parent azoles. Generation of unstable pentazole, HN<sub>5</sub>/N<sub>5</sub><sup>-</sup>, in solution[J]. *J Org Chem*, 2008, 73(4): 1354–1364.

## Synthesis and NMR Characterization of *p*-Dimethylaminophenylpentazole and *p*-Hydroxyphenylpentazole at Low Temperature

XU Min, BI Fu-qiang, ZHANG Gao, WANG Min-chang, GE Zhong-xue, CHEN Zhi-qun, XU Cheng

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** *p*-Dimethylaminophenylpentazole (*p*-DMAPP) and *p*-hydroxyphenylpentazole (*p*-HPP) were synthesized at -40 °C, using *N*1, *N*1-dimethylbenzene-1,4-diamine and 4-aminophenol as starting materials, respectively. Their structures were characterized by <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HMBC, <sup>15</sup>N NMR and <sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N HMBC at low temperature. The results show that the <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR data of *p*-DMAPP and *p*-HPP are in accordant with the literature values. Nitrogen signals of pentazole are assigned as N-1 (δ<sub>N</sub> -80.0), N-2/5 (δ<sub>N</sub> -27.3), N-3/4 (δ<sub>N</sub> 5.1) for *p*-DMAPP and N-1 (δ<sub>N</sub> -84.1), N-2/5 (δ<sub>N</sub> -28.1), N-3/4 (δ<sub>N</sub> 4.2) for *p*-HPP, respectively.

**Key words:** organic chemistry; *p*-dimethylaminophenylpentazole; *p*-hydroxyphenylpentazole; synthesis; NMR

**CLC number:** Tj55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.05.017