

文章编号: 1006-9941(2017)03-0215-06

# 甲醇溶液中五氮唑负离子的制备与表征

徐冰韬, 王鹏程, 王 乾, 章 冲, 胡炳成, 陆 明

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

**摘 要:** 以对氨基苯磺酸为起始原料, 通过重氮化、缩合和水解反应, 合成了 3,5-二甲基-4-羟基苯胺盐酸盐, 总收率为 75%。用 3,5-二甲基-4-羟基苯胺盐酸盐制备了  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  下稳定的 3,5-二甲基-4-羟基苯基五唑, 收率为 66.7%。以甲醇为溶剂, 亚铁盐为还原剂, 间氯过氧苯甲酸为氧化剂, 可切断 3,5-二甲基-4-羟基苯基五唑分子中的 C—N 键, 得到少量的五唑负离子, 并通过质谱、核磁等方法对其进行表征。同位素标记实验证明五唑环中 N 原子具有相同的化学环境, 说明五唑负离子极有可能具有芳香性。

**关键词:** 五唑负离子; 制备; 表征; 芳基五唑; 氧化切断**中图分类号:** O62; TJ55**文献标志码:** A**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.03.007

## 1 引言

由于全氮类物质分解产物为稳定无污染的  $\text{N}_2$ , 因此有希望作为新一代超高能含能材料<sup>[1]</sup>。人们在多氮材料方向进行了长时间的探索, 五元唑环系只有五氮唑<sup>[2-6]</sup> ( $\text{HN}_5$ , 五唑) 尚未合成。它的负离子  $\text{N}_5^-$  与环戊二烯负离子结构高度相似, 极有可能具有芳香性<sup>[7]</sup>。因此, 合成五氮唑引起了人们极大的关注。

1956 年, Rolf Huisgen 和 Ivar Ugi<sup>[8-10]</sup> 首次在低温条件下合成出能稳定存在的芳基五唑化合物, 这些化合物升温迅速分解成芳基叠氮和  $\text{N}_2$ 。随后, 大量含不同取代基的芳基五唑化合物及其衍生物被相继合成<sup>[11-15]</sup>。2004 年, Peter Carlqvist 等<sup>[16]</sup> 发现芳环上对位的供电子基, 以及甲醇溶剂可以增加芳基五唑的稳定性, 至此芳基五唑化合物的合成方法日趋成熟。2001 年, Matthias Lein 等<sup>[17-18]</sup> 提出五唑可以和亚铁离子形成  $\text{Fe}(\text{N}_5)_2$ , 类似于二茂铁构型的猜想。2002 年, Ashwani Vij 等<sup>[19]</sup> 首次通过高能粒子轰击芳基五唑, 在二级质谱中检测到  $\text{N}_5^-$ , 并通过理论计算证明  $\text{N}_5^-$  在制备过程中的可控性。2008 年, Richard N. Butler 等<sup>[20]</sup> 提出了芳基五唑的分解路径。2016 年, Boris

Bazanov 等<sup>[21]</sup> 使用金属 Na 在四氢呋喃 (THF) 溶液中与苯基五唑反应, 可以在质谱中检测到五唑负离子 ( $m/z=70$ ); 使用  $^{15}\text{N}$  同位素标记标记单个 N 原子后, 也可以检测到相应的峰 ( $m/z=71$ )<sup>[21]</sup>。该反应条件苛刻, 需要严格无水, 且芳基五唑与碱金属稳定性较差, 危险性较大。但该反应指出了一条途径, 即用强还原剂去切断芳基五唑中的 C—N 键。

基于此, 本研究以 3,5-二甲基-4-羟基苯基五唑为原料, 采用“先还原后氧化”的方法, 在保持 N—N 键稳定的情况下, 切断 C—N 键。该方法反应条件温和, 危险性较小。运用质谱仪监测反应的进行程度, 并通过同位素标记来研究五唑负离子的性质。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器和试剂

仪器: EYELA 公司 PSL-1810 型磁力搅拌低温恒温槽, Coolingway 公司  $-86\text{ }^{\circ}\text{C}$  超低温冰箱, Bruker 公司 Avance III 500 MHz 核磁共振仪, Finnigan 公司 TSQ Quantum Ultra AM 高分辨液质联用仪。

试剂: 对氨基苯磺酸、2,6-二甲基苯酚、叠氮化钠、亚硝酸钠、连二亚硫酸钠、七水合硫酸亚铁、四水合氯化亚铁、四水合氯化铁、四水合氯化锰、氯化亚铜、30% 过氧化氢水溶液、过氧叔丁醇, 阿拉丁试剂有限公司, 分析纯; 氢氧化钠、无水碳酸钠、无水硫酸钠, 成都市科龙化工试剂厂, 分析纯; 36.5% 浓盐酸、四氢呋喃、甲醇, 上海凌峰化学试剂有限公司, 分析纯; 85% 间氯过氧苯甲酸, 上海萨恩化学技术有限公司, 分析纯。

收稿日期: 2016-09-30; 修回日期: 2017-01-13

基金项目: 国家自然科学基金资助(51374131)

作者简介: 徐冰韬(1990-), 男, 硕士研究生, 主要从事含能材料的合成研究。e-mail: aslman@126.com

通信联系人: 陆明(1963-), 男, 教授, 主要从事含能材料的设计与合成研究。e-mail: luming@mail.njust.edu.cn

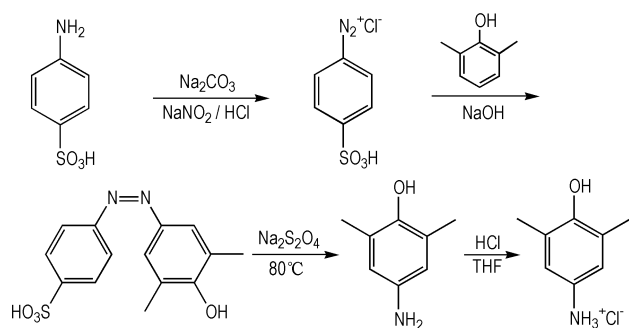
## 2.2 3,5-二甲基-4-羟基苯胺盐酸盐的合成

在 250 mL 三口瓶中依次加入 12 g 对氨基苯磺酸 (69 mmol, 1.0 e. q.), 3.7 g 碳酸钠 (35 mmol, 0.5 e. q.), 50 mL 水。磁力搅拌下降温至 0 °C, 加入 20 mL NaNO<sub>2</sub> 水溶液 (7.2 g, 104 mmol, 1.5 e. q.), 滴加过程中保持温度稳定, 反应 30 min。加入 14.6 mL 36.5% 浓盐酸 (175 mmol, 2.5 e. q.), 反应 30 min 后置于冰箱中低温保存。

在另一个 500 mL 三口瓶中加入 7.8 g 2,6-二甲基苯酚 (64 mmol, 0.93 e. q.), 0 °C 下加入 50 mL NaOH 水溶液 (14 g, 350 mmol, 5.0 e. q.), 反应 10 min 后加入之前制备好的重氮盐溶液, 加入过程中保持温度恒定在 0 °C, 反应 1 h。

将反应液升温至 80 °C, 加入 30.5 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (175 mmol, 2.5 e. q.), 反应 1 h。冷却至室温后抽滤, 滤饼水洗两次后用 50 mL THF 溶解, 滤去不溶物, 在所得澄清 THF 溶液中加入浓盐酸至强酸性 (pH < 2), 搅拌析出大量固体, 抽滤并用 THF 洗涤滤饼一次, 晾干后得 9 g 粉色固体, 产率 75%。m. p. 230 ~ 235 °C。<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>, 500 MHz) δ: 6.95 (s, 2H), 2.25 (s, 6H)。ESI-MS/MS (*m/z*, 10 eV): 138.01 [M+H]<sup>+</sup>。

合成路线见 Scheme 1。



**Scheme 1** Synthetic route of 3,5-dimethyl-4-hydroxy aniline hydrochloride

## 2.3 3,5-二甲基-4-羟基苯基五唑 (R1) 的合成

3,5-二甲基-4-羟基苯基五唑为含能化合物, 室温易分解, 具有一定危险性, 注意采取必要防护措施, 保存在 -50 °C 低温冰箱中<sup>[22]</sup>。

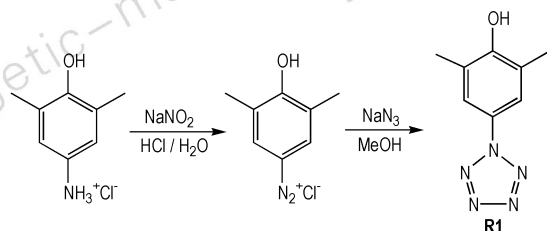
在 250 mL 单口瓶中加入 3 g 3,5-二甲基-4-羟基苯胺盐酸盐 (17.3 mmol, 1.0 e. q.), 加入 30 mL 水溶解, 磁力搅拌下降温至 0 °C, 加入 1.52 mL 36.5% 浓盐酸 (18.2 mmol, 1.05 e. q.)。充分搅拌后加入 15 mL NaNO<sub>2</sub> 水溶液 (1.25 g, 18.2 mmol, 1.05 e. q.), 反应 30 min。

重氮化完成后加入 80 mL 甲醇, 降温至 -50 °C

后, 加入 20 mL 预先冷冻至 -50 °C 的 NaN<sub>3</sub> 的甲醇水混合溶液 (1.22 g, 18.2 mmol, 1.05 e. q.), 反应 2 h。

低温抽滤, 滤饼低温真空干燥, 得 2 g 粉色固体, 产率 66.7%。<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>, 500 MHz) δ: 6.95 (s, 2H), 2.25 (s, 6H)。ESI-MS/MS (*m/z*, 10 eV): 190.07 [M-H]<sup>-</sup>, 225.99 [M+Cl]<sup>-</sup>。

合成路线见 Scheme 2。



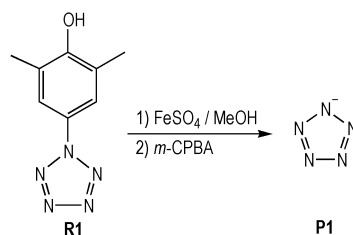
**Scheme 2** Synthetic route of 3,5-dimethyl-4-hydroxy phenyl-pentazole

## 2.4 五唑负离子 (P1) 的合成

R1 在 -50 °C 下合成并保持稳定, 故以 R1 为底物的反应也在 -50 °C 下进行。鉴于五唑溶液的稳定性尚不明确, 故所得产品也保存于 -50 °C 低温冰箱中。

在 250 mL 单口瓶中加入 30 mL 甲醇, 降温至 -50 °C。迅速称取 1 g R1 (5.2 mmol, 1.0 e. q.) 并加入反应瓶中溶解。先加入 40 mL 预冷至 -50 °C 的 FeSO<sub>4</sub> 的甲醇溶液 (1.58 g, 10.4 mmol, 2.0 e. q.), 反应 30 min。再加入 40 mL 预冷至 -50 °C 的间氯过氧苯甲酸 (*m*-CPBA) 的甲醇溶液 (2.25 g, 13.0 mmol, 2.5 e. q.), 反应 4 h, 得到含有 N<sub>5</sub><sup>-</sup> 的甲醇溶液。<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>, DMSO-*d*<sub>6</sub>, D<sub>2</sub>O, CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) 均未能检测到五唑的氢原子峰。ESI-MS/MS (*m/z*, 10 eV): 70.10 [M-H]<sup>-</sup>, 141.06 [M<sub>2</sub>-H]<sup>-</sup>。

合成路线见 Scheme 3。



**Scheme 3** Synthetic route of pentazole anion

## 3 结果与讨论

### 3.1 还原剂和氧化剂的选择

由于五唑负离子结构与环戊二烯负离子高度相似, 极有可能与过渡金属离子结合, 得到类似于二茂铁的夹心结构。故以常见低价过渡金属离子盐作为还原

剂(2.0 e. q.),过氧化物为氧化剂(2.5 e. q.),与 R1 (1.0 e. q.) 反应。过渡金属盐使用常见的 FeSO<sub>4</sub>、MnCl<sub>2</sub>、CuCl,氧化剂选用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(a1)、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COOH (a2,过氧叔丁醇)、NaClO(a3)、*m*-CPBA(a4),结果见表 1。由表 1 可知,MnCl<sub>2</sub>和 CuCl 无论与哪一种氧化剂反应,都无法得到 N<sub>5</sub><sup>-</sup>(序号 3,4); FeSO<sub>4</sub> 与 a1、a2、a3 反应也无法得到 N<sub>5</sub><sup>-</sup>(序号 1); 以 *m*-CPBA 为氧化剂,在反应体系中可以检测到 N<sub>5</sub><sup>-</sup>(*m/z*=70,10 eV, 序号 2),其质谱图见图 1。

表 1 不同还原剂和氧化剂的反应结果

Table 1 Results of using different reductants react with oxidants

entry	reductant	oxidant	yield/%
1	FeSO <sub>4</sub>	a1 / a2 / a3	-
2	FeSO <sub>4</sub>	a4	trace
3	MnCl <sub>2</sub>	a1 / a2 / a3 / a4	-
4	CuCl	a1 / a2 / a3 / a4	-

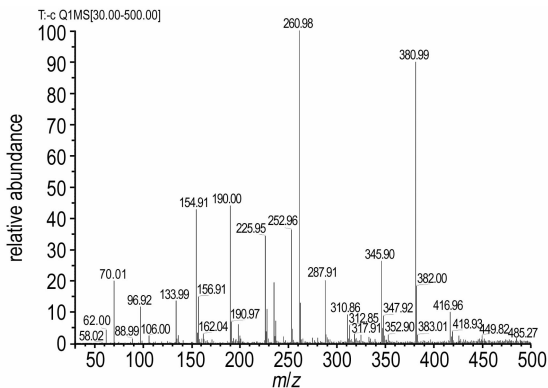


图 1 五唑溶液的质谱图

Fig.1 Mass spectrum of pentazole solution

图 1 中主要峰的归属如下: *m/z*=155 为 *m*-CPBA 的还原产物间氯苯甲酸 (*m*-CBA); *m/z*=190 为 R1 失去 H<sup>+</sup> 得到的负离子 [R1-H]<sup>-</sup>; *m/z* = 226 为 [R1+Cl]<sup>-</sup>; *m/z* = 261 为 [R1+N<sub>5</sub>]<sup>-</sup>; *m/z* = 311 为 *m*-CBA 的二聚; *m/z*=381 为 R1 的二聚。

为进一步研究 Fe<sup>2+</sup> 在反应中的作用,设计正交实验,使用另一种亚铁盐 FeCl<sub>2</sub> 作为还原剂;使用 Fe<sup>3+</sup> 代替 Fe<sup>2+</sup>,实验结果见表 2。FeCl<sub>2</sub> 与 a1、a2、a3 不发生反应,但和 *m*-CPBA 反应能检测到 N<sub>5</sub><sup>-</sup>,说明 Fe 在反应过程中是以离子形式存在的,反应不受亚铁盐中的负离子的影响(序号 1,2)。使用 FeCl<sub>3</sub> 则得不到 N<sub>5</sub><sup>-</sup>,说明 *m*-CPBA 在反应中的作用不仅仅是将 Fe<sup>2+</sup> 氧化成 Fe<sup>3+</sup>(序号 3,4)。R1, *m*-CPBA, Fe<sup>2+</sup> 三者可能会形成 N—Fe—O—O—Bz 的过渡态<sup>[23]</sup>,a1、a2 中尽管存在

过氧键,但是过氧键不与苯环相连,无法形成这一过渡态,故无法解离得到 N<sub>5</sub><sup>-</sup>。

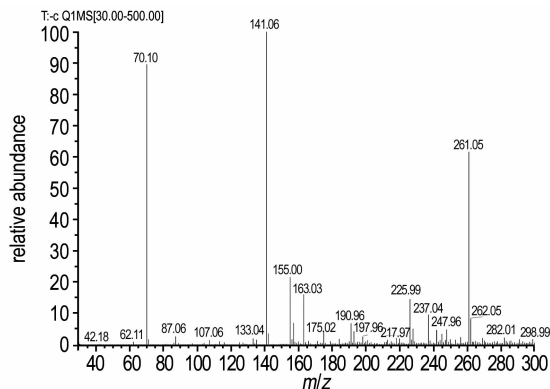
表 2 氯化亚铁和氯化铁的测试

Table 2 Test of ferrous chloride and ferric chloride

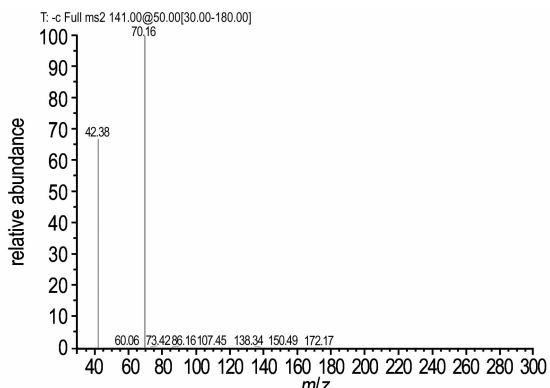
entry	reductant	oxidant	yield/%
1	FeCl <sub>2</sub>	a1 / a2 / a3	-
2	FeCl <sub>2</sub>	a4	trace
3	-	FeCl <sub>3</sub>	-
4	-	FeCl <sub>3</sub> +a4	-

### 3.2 五唑负离子的分离浓缩

将五唑的甲醇溶液在 -50 °C 下真空浓缩,滤去大部分分析出杂质,可以得到黄色的油状液滴。取该液滴做质谱测试,对比原始的反应溶液,多出一个丰度较大的峰 (*m/z*=141,10 eV)。对其进行二级裂解,离子碎片表明其为五唑的二聚形态 (*m/z*=42,70; 50 eV),这与 Ashwani Vij 的二级质谱数据相符<sup>[19]</sup>,该峰对应的离子应为 [HN<sub>5</sub>+N<sub>5</sub>]<sup>-</sup>,如图 2 所示,根据这一数据,猜测与 N<sub>5</sub><sup>-</sup> 结合的阳离子为 H<sup>+</sup>,分子式为 HN<sub>5</sub>,其为活泼氢,故在 <sup>1</sup>H NMR 中没有对应峰。



a. mass spectrum



b. mass/mass spectrum

图 2 五唑浓缩溶液的质谱图

Fig.2 Mass spectrum of the concentrated solution of pentazole

### 3.3 同位素标记实验

假如五唑负离子具有芳香性,那么其 N 原子的化学环境应完全相同。由于尚未得到五唑的晶体,其 N—N 键键长键角无法测定,故设计同位素标记实验。以普通  $\text{NaNO}_2$  为原料,可以得到 R1,P1,为方便分析,将 5 个 N 原子分别编号为 N(1),N(2),N(3),N(4),N(5),后续的分析均使用此编号;使用  $^{15}\text{N}$  标记的  $\text{NaNO}_2$  作为原料,则可以得到三种  $^{15}\text{N}$  标记的 3,5-二甲基-4-羟基苯基五唑,分别为 R2,R3,R4;分别以 R2,R3,R4 为原料,制备对应的五唑,编号为 P2,P3,P4,如图 3 所示。

以氘代甲醇 ( $\text{MeOH-d}_4$ ) 为溶剂,对 P2,P3,P4 进

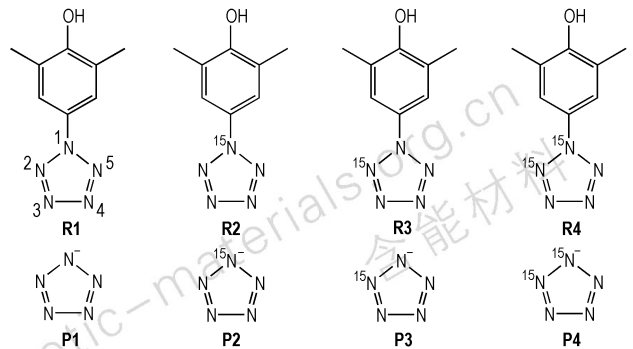


图 3 不同位置  $^{15}\text{N}$  标记的 3,5-二甲基-4-羟基苯基五唑和五唑负离子

Fig. 3 3,5-dimethyl-4-hydroxy phenyl-pentazole and pentazole anion with  $^{15}\text{N}$  in different position

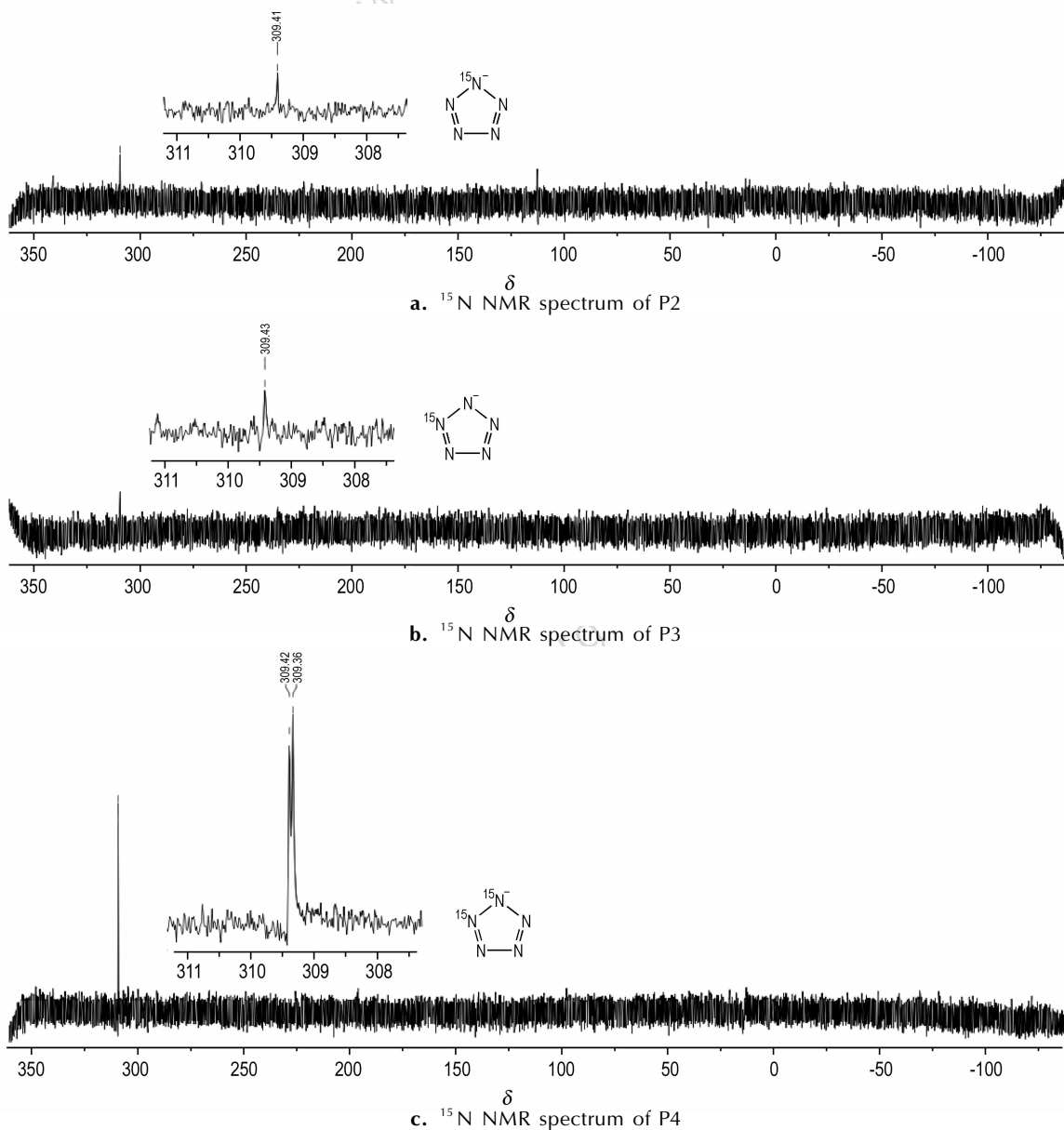


图 4 不同位置  $^{15}\text{N}$  标记五唑的  $^{15}\text{N}$  NMR 图谱

Fig. 4  $^{15}\text{N}$  NMR spectrum of pentazole with  $^{15}\text{N}$  in different position

行<sup>15</sup>N NMR测试,结果见图4。P2, P3上都只有一个<sup>15</sup>N原子,其谱图均是单峰,化学位移基本相同,都处于309.4; P4的图谱为二重峰,化学位移为309.4,证明N(1), N(2)化学环境相同。芳基五唑上有3种环境的N原子,其化学位移分别在5, -27和-80附近,芳基五唑的副反应分解产物芳基叠氮上的2号位N原子化学位移在-150附近<sup>[24]</sup>,故排除干扰。由于3,5-二甲基-4-羟基苯基五唑分子对称轴经过N(1), N(2)和N(5)应该具有相同的化学环境。所以在N<sub>5</sub><sup>-</sup>中, N(1), N(2), N(5)这3个原子等价, N<sub>5</sub><sup>-</sup>中至少含有2个C<sub>5</sub>轴,所以N(3), N(4)与N(5), N(2)均等价。这证明五唑环上5个N原子具有相同的化学环境,分子高度对称,从数学角度分析,应呈平面构型,是其具有芳香性的有力证据。

#### 4 结论

(1)以对氨基苯磺酸和2,6-二甲基苯酚为起始原料,依次合成3,5-二甲基-4-羟基苯胺盐酸盐(收率75%), 3,5-二甲基-4-羟基苯基五唑(收率66.7%),操作简单,危险性较低。

(2)以亚铁盐为还原剂,间氯过氧苯甲酸为氧化剂,可以切断3,5-二甲基-4-羟基苯基五唑中的C—N键,得到五唑负离子(*m/z*=70, 141; 10 eV)。五唑负离子在甲醇溶液中稳定,但由于提纯难度较大,尚未得到其固体,未能测定其热稳定性等性质。

(3)五唑负离子的<sup>15</sup>N NMR图谱证明,其环上5个N原子的化学环境相同( $\delta_N = 309.4$ ),并且在同一平面上,认为五唑负离子极有可能具有芳香性。

#### 参考文献:

[1] 李玉川, 庞思平. 全氮型超高能含能材料研究进展[J]. 火炸药学报. 2012, 35(1): 1-7.  
LI Yu-chuan, PANG Si-ping. Progress of all-nitrogen ultrahigh-energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(1): 1-7.

[2] Kim F Ferris, Rodney J Bartlett. Hydrogen pentazole: does it exist? [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1992, 114(21): 8302-8303.

[3] Burke L A, Butler R N, Stephens J C. Theoretical characterization of pentazole anion with metal counter ions. Calculated and experimental <sup>15</sup>N shifts of aryldiazonium, -azide and-pentazole systems[J]. *Journal of the Chemical Society*, 2001(9): 1679-1684.

[4] Nguyen M T, McGinn M A, Hegarty A F, et al. Can the pentazole anion (N<sub>5</sub><sup>-</sup>) be isolated and/or trapped in metal complexes? [J]. *Polyhedron*, 1985, 4(10): 1721-1726.

[5] Straka M, Pyykkö P. One metal and forty nitrogens. Ab initio

predictions for possible new high-energy pentazolides [J]. *Inorganic Chemistry*, 2003, 42(25): 8241-8249.

[6] Müller R, Wallis J D, von Philipsborn W. Direct structural proof for the pentazole ring system in solution by <sup>15</sup>N NMR spectroscopy [J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1985, 24(6): 513-515.

[7] Wallis J D, Dunitz J D. An all-nitrogen aromatic ring system: structural study of 4-dimethyl-aminophenylpentazole [J]. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1983(16): 910-911.

[8] Ugi I, Huisgen R. Pentazole, II. Die zerfallsgeschwindigkeit der aryl-pentazole [J]. *Chemische Berichte*, 1958, 91(3): 531-537.

[9] Ugi I, Perlinger H, Behringer L. Pentazole, III. Kristallisierte aryl-pentazole [J]. *Chemische Berichte*, 1958, 91(11): 2324-2329.

[10] Huisgen R, Ugi I. Mittlere Ringe X I. Polycyclische systeme mit heteroatomen [J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 1957, 610(1): 57-66.

[11] Benin V, Kaszynski P, Radziszewski G. Arylpentazoles revisited: experimental and theoretical studies of 4-hydroxyphenylpentazole and 4-oxophenylpentazole anion [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2002, 67(4): 1354-1358.

[12] Östmark H, Wallin S, Brinck T, et al. Detection of pentazole 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.

[13] 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]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2008, 73(4): 1354-1364.

[14] 毕福强, 许诚, 樊学忠, 等. 对叔丁基苯基五唑的合成及分解动力学 [J]. 火炸药学报, 2012(2): 002.  
BI Fu-qiang, XU Cheng, FAN Xue-zhong, et al. Synthesis and decomposition kinetics of p-tert-butylphenylpentazole [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012(2): 002.

[15] 沈梦楠, 申程, 王鹏程, 等. 多供电子基苯胺类化合物的合成及其芳基五唑衍生物稳定性 [J]. 精细化工, 2014, 31(12): 1531-1536.  
SHEN Meng-nan, SHEN Cheng, WANG Peng-cheng, et al. Synthesis of anilines with multi-electron-donating groups and the stability of arylpentazole derivatives [J]. *Fine Chemicals*, 2014, 31(12): 1531-1536.

[16] Carlqvist P, Östmark H, Brinck T. The stability of arylpentazoles [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2004, 108(36): 7463-7467.

[17] Lein M, Frunzke J, Timoshkin A, et al. Iron Bis-pentazole Fe( $\eta^5$ -N<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, a theoretically predicted high-energy compound: Structure, bonding analysis, metal-ligand bond strength and a comparison with the isoelectronic ferrocene [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2001, 7(19): 4155-4163.

[18] Frunzke J, Lein M, Frenking G. Structures, metal-ligand bond strength, and bonding analysis of ferrocene derivatives with group-15 heteroligands Fe( $\eta^5$ -E<sub>5</sub>)<sub>2</sub> and FeCp( $\eta^5$ -E<sub>5</sub>)(E = N, P, As, Sb). A theoretical study [J]. *Organometallics*, 2002, 21(16): 3351-3359.

[19] Vij A, Pavlovich J G, Wilson W W, et al. Experimental detection of the pentaazacyclopentadienide (pentazolite) anion, cy-

- clo-N<sub>5</sub> [J]. *Angewandte Chemie*, 2002, 114(16): 3177–3180.
- [20] Butler R N, Stephens J C, Burke L A. First generation of pentazole (HN<sub>5</sub>, pentazolic acid), the final azole, and a zinc pentazolate salt in solution: a new *N*-dearylation of 1-(*p*-methoxyphenyl) pyrazoles, a 2-(*p*-methoxyphenyl) tetrazole and application of the methodology to 1-(*p*-methoxyphenyl) pentazole [J]. *Chemical Communications*, 2003, (8): 1016–1017.
- [21] Bazanov B, Geiger U, Carmieli R, et al. Detection of cyclo-N<sub>5</sub> in THF solution [J]. *Angewandte Chemie*, 2016, 128: 1–4.
- [22] 章冲, 胡炳成, 刘成, 等. 对羟基苯基五唑及其衍生物的合成与稳定性 [J]. 含能材料, 2016, 24(8): 769–773.  
ZHANG Chong, HU Bing-cheng, LIU Cheng, et al. Synthesis and stability of *p*-hydroxyphenylpentazole and its derivatives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(8): 769–773.
- [23] Guisado-Barrios G, Zhang Y, Harkins A M, et al. Low temperature reaction of [Fe(TPA)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> with excess 3-chloroperoxybenzoic acid in semi-frozen acetonitrile; EPR detection of an acylperoxo iron (III) adduct [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2012, 20: 81–85.
- [24] 徐敏, 毕福强, 张皋, 等. 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 [J]. 含能材料, 2012, 20(5): 596–600.  
XU Min, BI Fu-qiang, ZHANG Gao, et al. Synthesis and NMR characterization of *p*-dimethylaminophenylpentazole and *p*-hydroxyphenylpentazole at low temperature [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(5): 596–600.

## Synthesis and Characterization of Pentazole Anion in Methanol

XU Bing-tao, WANG Peng-cheng, WANG Qian, ZHANG Chong, HU Bing-cheng, LU Ming

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** 3, 5-Dimethyl-4-hydroxy aniline hydrochloride was synthesized with a total yield of 75% from *p*-aminobenzene sulfonic acid via diazotization, condensation and hydrolysis reaction. 3, 5-Dimethyl-4-hydroxy phenyl-pentazole, which is stable at –50 °C was synthesized from 3, 5-dimethyl-4-aniline hydrochloride, and the yield was 66.7%. A small amount of pentazole anion was synthesized from 3, 5-dimethyl-4-hydroxy phenyl-pentazole by using methanol as solvent, ferrous salts as reductant, and *m*-chloroperoxybenzoic acid as oxidant to break the C—N bond. Pentazole anion was characterized by MS and NMR. According to the isotope labeling experiments, nitrogen atoms in pentazole anion are in the same chemical environment, which means pentazole anion may possess aromaticity.

**Key words:** pentazole anion; synthesis; characterization; aryl-pentazole; oxidative cutting

**CLC number:** O62; TJ55

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.03.007