文章编号:1006-9941(2025)04-0317-07

1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑(MTNP)的简易合成

张 莉[1],邹 佳[1],陈政国[1],余思佳[1],李浩然[1],石海川[1],黄 明[2],杨海君[1]

(1. 西南科技大学材料与化学学院, 四川 绵阳 621010; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘 要: 为解决1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑(MTNP)现有合成中的高温、高压等问题,开发了一种简易合成MTNP的新方法,即以4-氯吡唑(**1**)为原料,通过硝化、*N*-甲基化、苄胺化及氧化等反应合成MTNP。考察了物料比、温度、溶剂、脱苄试剂、氧化条件等因素对4-苄氨基-1-甲基-3,5-二硝基吡唑(**4**)、4-氨基-1-甲基-3,5-二硝基吡唑(**5**)和MTNP得率的影响;采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、核磁共振(NMR)、高效液相色谱(HPLC)等对中间体及目标物进行结构表征。结果表明:合成中间体**4**时,采用摩尔比*n*(苄胺):*n*(4-氯-1-甲基-3,5-二硝基吡唑,**3**)=6:1,反应温度35 ℃,石油醚/水为溶剂的反应条件,得率为89.6%;合成中间体**5**时,采用浓硫酸(98%)为脱苄试剂,得率为95.2%;合成目标物MTNP时,采用中间体**4**为底物以及脱苄/氧化"一锅法",得率为60.5%。通过优化反应条件,从原料**1**经一锅法合成MTNP的总得率为41.5%。

关键词: 1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑(MTNP);一锅法合成;苄胺化;氧化反应

中图分类号: TJ55;O64 **文献标志码:** A **DOI:** 10.11943/CJEM2025025

0 引 言

硝基吡唑类含能化合物具有高生成焓、低感度、高密度、热稳定性好以及环境友好等特性[1-2],其中,1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑(MTNP)是一种综合性能优异的熔铸炸药载体,MTNP的爆速8.96 km·s^{-1}(1.81 g·cm^{-3}),爆压34 GPa,熔点91 ℃,相较于TNT的爆速6.94 km·s^{-1}(1.65 g·cm^{-1}),爆压20 GPa,熔点81 ℃,其能量密度和爆轰性能具有显著优势[3-4]。

目前,MTNP的合成方法主要有1-甲基吡唑硝化法、三硝基吡唑甲基化法和氨基氧化法等,其中,1-甲基吡唑硝化法又分为直接硝化法[5]、碘代硝化法[6-7]及催化硝化法[8-9]等,这些方法存在:①高温(直接硝化法);②产率低、杂质多(碘代硝化法);③难以重复(催化硝化法)[10]等问题。三硝基吡唑甲基化法需先合成三硝基吡唑(TNP),而其合成存在工艺复杂、安全风险大等问题[11-14]。氨基氧化法需先合成中间体4-氨基-3,5-二硝基吡唑(LLM-116)或4-氨基-1-甲基-3,5-二硝基吡唑(AMDP),LLM-116等中间体合成中存在高温、高压等问题[15-17]。概而言之,以上MTNP合成方法中存在的弊端,限制了MTNP的工程化和规模应用。

本研究以4-氯吡唑(**1**)为原料,经硝化、甲基化、氨基化、脱苄/氧化等反应,获得了一种简易合成MTNP的新方法,新方法采用苄胺化/脱苄策略,避免了现有方法中存在的高温、高压等弊端,具有反应条件温和、操作简易等特点,为MTNP工程化提供了研究基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:4-氯吡唑、三氟乙酸(上海阿拉丁生化科技股份有限公司);无水硫酸镁、过硼酸钠四水合物($NaBO_3·4H_2O$)、碳酸氢钠($NaHCO_3$)、过硫酸氢钾(Oxone)(上海麦克林生化科技有限公司);发烟硝酸(98%)、浓硫酸(98%)、甲醇、乙醇、乙腈、石油醚(上海皓鸿生物医药科技有限公司);乙酸、硫酸二甲酯、4-甲氧基苄胺、苄胺、叔丁胺、叔辛胺、*N*,*N*-二甲基甲酰胺

收稿日期: 2025-02-17; **修回日期:** 2025-03-22

网络出版日期: 2025-04-07

基金项目: 国家自然科学基金(22075260);四川省自然科学基金面上项目(2022NSFSC0288)

作者简介: 张莉(1999-),女,硕士研究生,主要从事含能材料合成研究。e-mail:1915814962@qq.com

通信联系人: 杨海君(1976-),男,教授,主要从事含能材料的合成研究。e-mail:yanghaijun@swust.edu.cn

引用本文: 张莉,邹佳,陈政国,等. 1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑(MTNP)的简易合成[J]. 含能材料,2025,33(4):317-323.

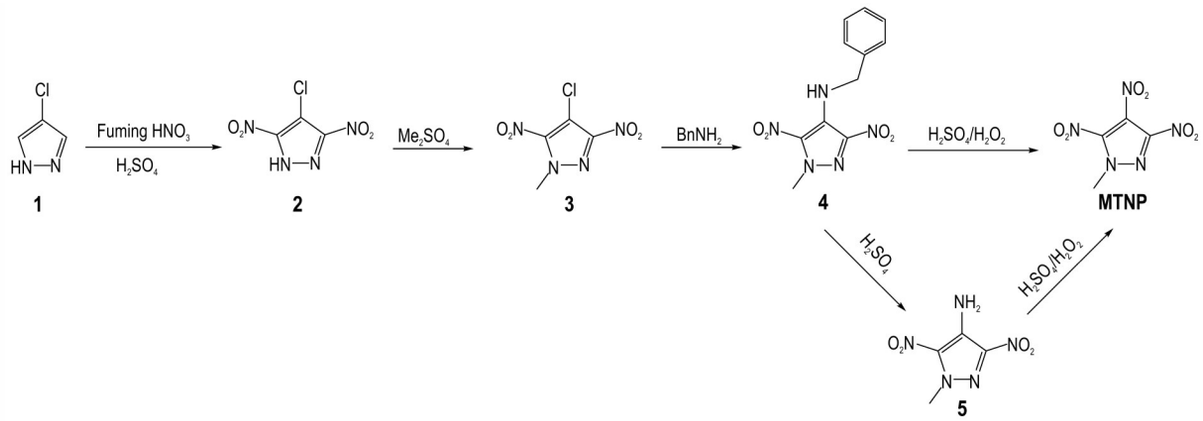
ZHANG Li, ZOU Jia, CHEN Zheng-guo, et al. A Simple Synthesis Method of 1-Methyl-3,4,5-trinitropyrazole(MTNP)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2025, 33(4):317-323.

（上海鼎淼化学科技有限公司）；过氧化氢（50%）、1，4-二氧六环、乙酸乙酯、六氟异丙醇（HFIP）、三氯化铝（$AlCl_3$）（成都科隆化学品有限公司）。

仪器：Spectrum傅里叶变换红外吸收光谱仪，美国Perkin Elmer公司，KBr压片；Avance Ⅲ 600的超导核磁共振波谱仪，瑞士Bruker公司，DMSO-d_6为溶剂；Agilent 1260型的高效液相色谱仪，美国Agilent公司。

1.2 MTNP的合成路线

以4-氯吡唑（**1**）为原料，通过硝化、甲基化、氨基化、脱苄/氧化等反应合成得到MTNP（Scheme 1）。



Scheme 1 Synthetic route of 1-methyl-3，4，5-trinitropyrazole（MTNP）

1.3 合成过程

1.3.1 4-氯-1-甲基-3，5-二硝基吡唑（3）

参考文献[18-19]合成4-氯-1-甲基-3，5-二硝基吡唑（**3**）。在双颈烧瓶中加入30 mL浓硫酸（98%），缓慢加入4-氯吡唑（**1**，3.06 g，30.30 mmol）。待完全溶解后，缓慢滴加4 mL发烟硝酸（98%），滴加完毕后，梯度升温到100 ℃。反应结束后，冷却到室温，将反应液倒入碎冰中，乙酸乙酯萃取，水洗，无水硫酸镁干燥，减压浓缩，得到白色固体4-氯-3，5-二硝基吡唑（**2**），产率80.1%。熔点：158.2~159.6 ℃。IR（KBr，ν/cm^{-1}）：3440，2930，1635，1572，1556，1532，1486，1421，1337，1210，1117，1003，839，818，762。

将化合物**2**（1.16 g，6.04 mmol）加入到$NaHCO_3$（1.02 g，12.14 mmol）和10 mL水的溶液中，搅拌10 min。然后加入硫酸二甲酯（1.52 g，12 mmol），在室温下搅拌4 h。过滤析出的沉淀，水洗，干燥得到白色固体**3**，产率95.6%。熔点：97.7~98.1 ℃。IR（KBr，ν/cm^{-1}）：3447，2870，1560，1504，1437，1376，1331，1304，1046，880，760；^{1}H NMR（400 MHz，DMSO-d_6，25 ℃）δ：4.28（s，3*H*）；^{13}C NMR（101 MHz，DMSO-d_6，25 ℃）δ：148.32（s），143.45（s），106.09（s），43.97（s）。

1.3.2 4-苄氨基-1-甲基-3，5-二硝基吡唑（4）

将化合物**3**（0.52 g，2.52 mmol）溶于20 mL石油醚和适量水的混合液中，加入苄胺（1.64 g，15.31 mmol）和碳酸钾（0.14 g，1.01 mmol）。35 ℃反应直至原料消失（薄层色谱法监测），用10% HCl酸化至pH=1，冷却，抽滤，水洗，得到第一部分产品。滤液用乙酸乙酯萃取，水洗，旋蒸，干燥得第二部分产品。烘干得到。合并两部分产品，得亮黄色固体**4**。产率89.6%。熔点：89.8~90.3 ℃。IR（KBr，ν/cm^{-1}）：3447，2938，2846，1615，1518，1478，1456，1408，1387，1315，1299，1069，896，784；^{1}H NMR（400 MHz，DMSO-d_6，25 ℃）δ：7.74（s，1H），7.23（d，5H），4.65（s，2H），4.13（s，3H）；^{13}C NMR（101 MHz，DMSO-d_6，25 ℃）δ：141.63（s），138.88（s），134.27（s），129.03（s），127.66（s），48.64（s），43.56（s）。

1.3.3 MTNP

（1）分步法

室温下，将化合物**4**（0.61 g，2.20 mmol）溶于3 mL浓硫酸（98%）中，搅拌直至原料消失。将反应液倒入冰水中，用饱和$NaHCO_3$水溶液调pH=7~8，乙酸乙酯萃取，饱和食盐水洗涤，无水硫酸镁干燥，真空浓缩得到4-氨基-1-甲基-3，5-二硝基吡唑（**5**），产率95.2%。熔点：159.7~163.2 ℃。IR（KBr，ν/cm^{-1}）：3476，3457，3361，3336，2928，1644，1634，1569，1478，1437，1391，1352，1112，1035，887，835，783，757，665，621；^{1}H NMR（400 MHz，DMSO-d_6，25 ℃）δ：7.26（s，2H），4.20（s，3H）；^{13}C NMR（101 MHz，DMSO-d_6，25 ℃）δ：139.64（s），132.70（s），130.80（s），43.41（s）。

在0 ℃下，将化合物**5**（0.10 g，0.52 mmol）溶于1.3 mL浓硫酸（98%）中，缓慢滴加0.65 mL H_2O_2

（50%），控制反应温度在10 ℃左右。加料完毕后，将温度升温到20 ℃，薄层色谱法监测反应完毕后，冷却到室温，将反应液倒入碎冰中，乙酸乙酯萃取，干燥，旋蒸得到淡黄色固体**6**，产率：48.7%。熔点：90.4~92.4 ℃。IR（KBr，ν/cm^{-1}）：2860，1581，1338，1051，904，844，777；^{1}H NMR（400 MHz，DMSO-d_6，25 ℃）δ：4.27（s，3H）；^{13}C NMR（101 MHz，DMSO-d_6，25 ℃）δ：155.60（s），147.29（s），108.39（s），43.48（s）。

（2）一锅法

室温下，将化合物**4**（0.06 g，0.22 mmol）溶于0.8 mL浓硫酸（98%）中，搅拌约30 min，此时TLC显示原料反应完毕，向其中缓慢加入0.4 mL H_2O_2（50%）。溶液于0 ℃下搅拌约3 h，转入室温，在搅拌过程中会出现升温，随着反应进行待溶液由亮黄色转为淡黄色，直至原料消失（薄层色谱法监测），将反应液倒入碎冰中，过滤，水洗，干燥，得到淡黄色固体**6**，产率：60.5%。

2 结果与讨论

2.1 氨基化反应研究

参考文献[18-19]，以4-氯吡唑（**1**）为原料，经硝化、甲基化合成得到4-氯-1-甲基-3，5-二硝基吡唑（**3**）。在此基础之上，考察了氨基化试剂、溶剂、投料比、反应温度等对化合物**3**氨基化反应的影响。

（1）氨基化试剂

以氨水为氨基化试剂时，化合物**3**的氨基化需要在高温高压条件，从而限制其工程放大[20]。为了避免高温高压反应，本研究选用活性更高的4-甲氧基苄胺、苄胺、叔丁胺、叔辛胺等为氨基化试剂，在常压下对化合物**3**进行了氨基化反应研究（表1）。结果表明，以叔辛胺和叔丁胺为氨基化试剂时，因为空间位阻大等原因，并未得到氨基化产物。使用4-甲氧基苄胺和苄胺作为氨基化试剂时，均可得到氨基化产物。比较而言，以苄胺为氨基化试剂的产率相对较好，故在后续的研究中均以苄胺为氨基化试剂。

表1 氨基化试剂筛选

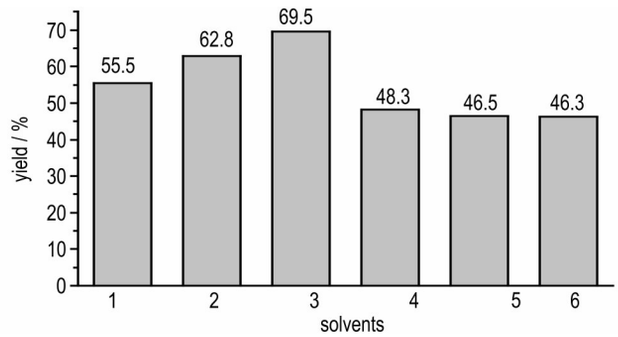
Table 1 Screening of amination reagents

number	reagent	yield / %
1	4-methoxybenzylamine	46.0
2	benzylamine	52.0
3	*tert*-butylamine	–
4	*tert*-octylamine	–

Note：The reaction was carried out in acetonitrile/water at 76 ℃

（2）反应溶剂

以苄胺为氨基化试剂，考察了不同反应溶剂对中间体**4**产率的影响（图1）。结果显示，在乙腈/水、二氧六环、甲醇、乙醇等溶剂中，中间体**4**的产率偏低。核磁分析（^{1}H NMR，^{13}C NMR）显示，以乙醇、甲醇或DMF为溶剂时，体系中存在乙氧基化、甲氧基化及二甲氨基化等副产物。以石油醚/水为溶剂时，中间体**4**的产率提升至69.5%，且副反应相对较少。原因在于，石油醚中饱和水浓度相对较低，可以大大减少水解等副反应。



Solvent：1，1，4-dioxane，101 ℃；2，DMF，rt；3，petroleum ether/water，rt；4，ethanol，78 ℃；5，methanol，65 ℃；6，acetonitrile/water，76 ℃

图1 溶剂对中间体**4**产率的影响

Fig.1 Effects of solvents on the yields of intermediate **4**

（3）投料比

在室温下，以石油醚-水为反应溶剂，反应时间为12 h，考察了苄胺投料量对反应产率的影响（图2）。结果表明，随着苄胺用量增加，化合物**4**的产率逐渐增加；当n（苄胺）：n（**3**）为6∶1时，产率最高达86.5%。分析认为，适当增加苄胺，可以提高氨基化反应速率和产率，并减少水解副产物的生成。综合考虑，苄胺与化合物**3**的适宜摩尔比为6∶1。

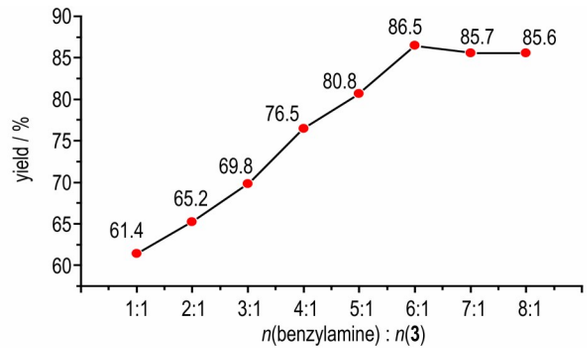


图2 投料比对中间体**4**产率的影响

Fig.2 Effects of feed ratios on the yields of intermediate **4**

（4）反应温度

以苄胺为氨基化试剂，石油醚/水为反应溶剂，苄胺与化合物**3**的摩尔比为6∶1，考察了反应温度对中间体**4**产率的影响（图3）。结果显示，随着温度的升高中间体**4**的产率先增加后降低，在35 ℃出现峰值，产率为89.6%，且在15~55 ℃内，中间体**4**的产率均高于80%。由此可见，该氨基化反应有很好的温度适应性，有利于工艺放大。

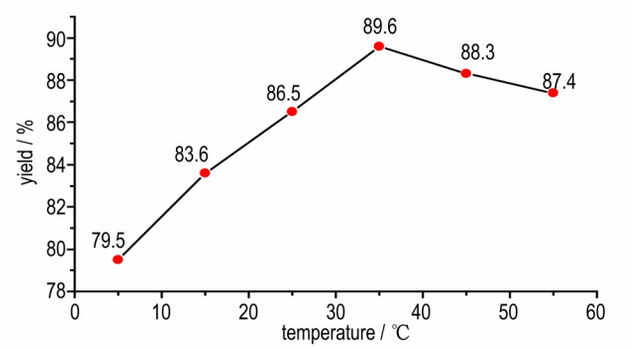


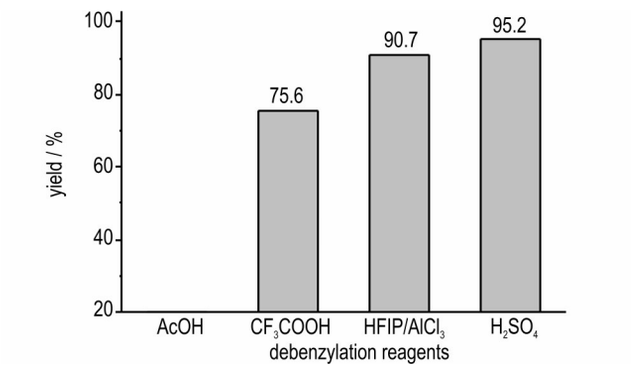
图3 反应温度对中间体**4**产率的影响

Fig.3 Effects of reaction temperatures on the yields of intermediate **4**

2.2 MTNP的合成研究

（1）分步合成

目前，一般采用还原脱苄、氧化脱苄、酸碱脱苄等方式脱苄[21-22]。本研究尝试采用醋酸、硫酸、三氟乙酸和HFIP/$AlCl_3$来催化脱苄。结果表明，由于酸性较弱，醋酸无法实现中间体**4**的脱苄反应；使用三氟乙酸、硫酸、HFIP/$AlCl_3$等强酸体系时，均可得到脱苄产物**5**（图4）。比较而言，硫酸作为脱苄试剂时，产率较高，故实验采用硫酸作为脱苄试剂。

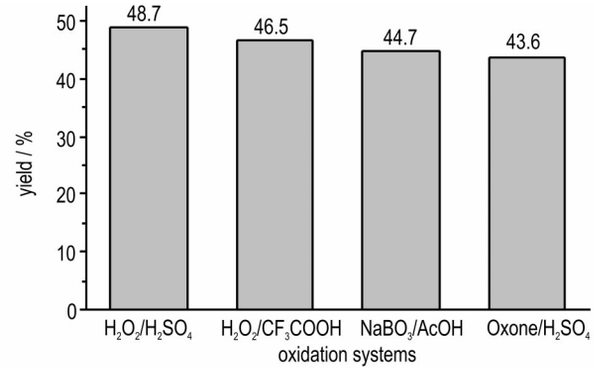


Reaction conditions（0.28 g of **4**）：1，AcOH（2 mL）；2，CF_3COOH（2 mL）；3，HFIP（5 mL）/$AlCl_3$（0.5 g）；4，conc H_2SO_4（2 mL），25 ℃

图4 脱苄试剂对化合物**5**产率的影响

Fig.4 Effects of debenzylation reagents on the yields of compound **5**

采用50%H_2O_2/H_2SO_4、50%H_2O_2/CF_3COOH、$NaBO_3$·$4H_2O$/AcOH或Oxone/H_2SO_4-water等氧化体系，对化合物**5**进行了氨基氧化研究（图5）。结果表明，上述氧化体系均能氧化氨基，得到MTNP。其中，以50%H_2O_2/H_2SO_4为氧化体系时，MTNP产率较高。



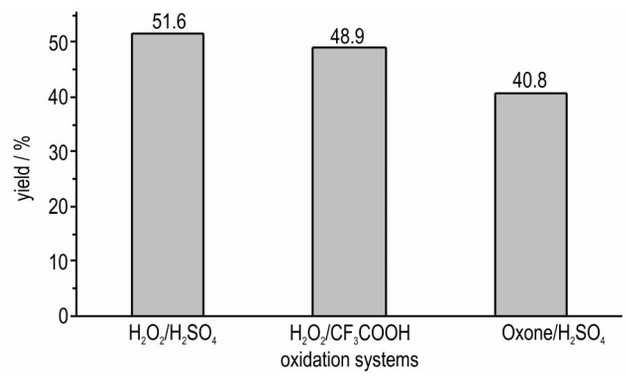
Reaction condition（0.10 g of **5**）：1，50%H_2O_2（0.65 mL）/H_2SO_4（1.3 mL），0 ℃，3 h；2，50%H_2O_2（0.65 mL）/CF_3COOH（1.3 mL），0 ℃，3 h；3，$NaBO_3$·$4H_2O$（0.41 g）/AcOH（4 mL），55 ℃，4 h；4，Oxone（0.83 g）/H_2SO_4（0.4 mL），40 ℃，12 h

图5 不同氧化体系对MTNP产率的影响

Fig.5 Effects of different oxidation systems on the yields of MTNP

（2）一锅法合成

分步法虽能合成得到MTNP，但操作繁琐。50%H_2O_2/H_2SO_4、50%H_2O_2/CF_3COOH、Oxone/硫酸-水等均是强酸性体系，可同步实现中间体**4**的脱苄和氧化反应，从而减少操作步骤。实验结果表明，采用这些氧化体系均可一锅法得到MTNP（图6）。



Reaction condition（0.28 g of **4**）：1，50%H_2O_2（0.65 mL）/conc H_2SO_4（2 mL），25 ℃，3 h；2，50%H_2O_2（0.65 mL）/CF_3COOH（2 mL），25 ℃，3 h；3，Oxone（1.53 g）/conc H_2SO_4（1 mL），40 ℃，12 h

图6 不同氧化体系对一锅法合成MTNP产率的影响

Fig.6 Effects of different oxidation systems on the yields of MTNP via one-pot method

以Oxone/硫酸-水为氧化体系时，反应速度慢，产率偏低。比较而言，适宜的氧化体系为50%H_2O_2/H_2SO_4，其MTNP产率较高。

以50%H_2O_2/H_2SO_4为氧化体系，参考文献[15，23]设定中间体**4**用量为0.06 g，过氧化氢用量为0.5 mL，考察了硫酸用量对MTNP产率的影响（图7）。结果表明，各条件下均可得到目标化合物，并且随着硫酸用量增加，MTNP产率先增加后降低；当硫酸用量为0.8 mL时，MTNP产率较高。

中间体**4**用量为0.06 g，硫酸用量为0.8 mL时，考察了过氧化氢用量对MTNP产率的影响（图8）。随着过氧化氢用量增加，MTNP产率先增加后略有降低；过氧化氢用量为0.4 mL时，MTNP产率最高达60.5%。综合考虑，硫酸用量0.8 mL，过氧化氢用量0.4 mL为中间体**4**最佳脱苄氧化条件，总产率达41.5%。

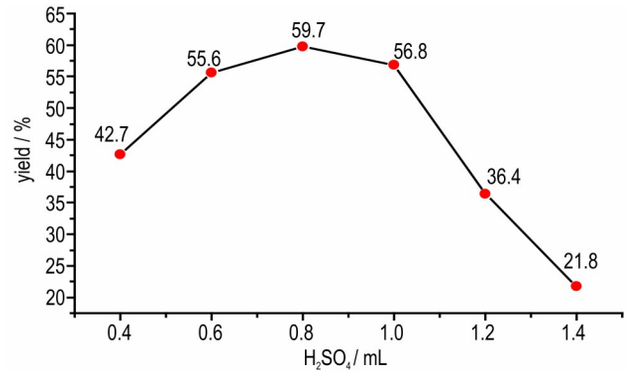


图7 H_2SO_4用量对MTNP产率的影响

Fig.7 Effects of H_2SO_4 dosages on the yields of MTNP

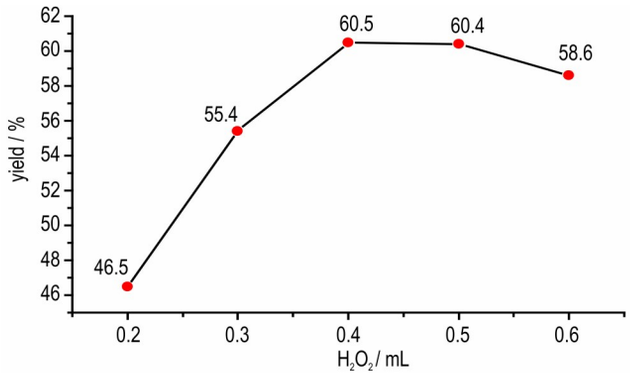


图8 H_2O_2用量对MTNP产率的影响

Fig.8 Effects of H_2O_2 dosages on the yields of MTNP

（3）MTNP合成方法比较

本研究以4-氯吡唑（**1**）为原料，经硝化、甲基化、氨基化、脱苄/氧化等反应，成功获得了MTNP新合成方法。该方法避免了传统方法存在温度高（Table 2，entry 2）、碘代效率低、杂质多（Table 2，entry 3）、难以重复（Table 2，entry 4）、反应前体制备工艺复杂、安全风险大（Table 2，entry 5）、氨基化合成中间体存在高温、高压（Table2，entry 6）等问题，具有条件温和、操作简便的特点，易于工程化放大。

表2 MTNP合成路线比较

Table 2 Comparison of synthetic procedures for MTNP

entry	starting materials	main reactions	yield / %	process analysis
1	4-chloropyrazole	benzylamination, then oxidation	41.5	mild, easy scale-up
2[5]	1-methylpyrazole	direct nitration	12.0	high temperature (150 ℃)
3[6]	1-methylpyrazole	iodination, then nitration	35.4	complex[24]
4[9]	1-methylpyrazole	nitration catalyzed by $Bi(NO_3)_3$/K-10	–	poor reproducibility[10]
5[13]	3,4,5-trinitropyrazole (TNP)	methylation	92	difficult to synthesize TNP[11]
6[17, 25]	4-amino-3,5-dinitropyrazole (LLM-116)	oxidation, then methylation	84	synthesis of LLM-116 needs high temperature (170 ℃) and high pressure

3 结论

（1）以4-氯吡唑为原料，通过硝化、甲基化、苄胺氨基化及脱苄氧化等反应，实现了MTNP的新法合成，总产率达41.5%。相较于传统方法，该方法避免了现有方法存在高温、高压等问题，具有条件温和、操作简便等特点，适于工程化放大。

（2）通过溶剂、物料比及温度优化，确定4-苄氨基-1-甲基-3，5-二硝基吡唑（**4**）的最佳合成条件：石油醚-水为溶剂，苄胺为氨基化试剂，n(苄胺)：n(4-氯-1-甲基-3，5-二硝基吡唑，**3**)=6：1，反应温度35 ℃时，化合物**4**的产率为89.6%；以硫酸为脱苄试剂时，4-氨基-1-甲基-3，5-二硝基吡唑（**5**）产率为95.2%；采用50%H_2O_2/H_2SO_4为氧化体系，实现化合物**5**的氨基氧化，MTNP产率为48.7%。

（3）采用脱苄/氧化一锅法，筛选获得化合物**4**的适宜脱苄氧化体系为50%H_2O_2/H_2SO_4，实现脱苄与氧

化反应同步进行,简化了操作过程。最佳条件为:化合物**4**用量0.06 g,硫酸用量0.8 mL,过氧化氢用量0.4 mL时,MTNP产率达60.5%。

参考文献:

[1] 潘永飞, 汪营磊, 赵宝东, 等. 硝基吡唑及其衍生物的合成、性能及应用研究进展[J]. 含能材料, 2018, 26(9): 796-812.
PAN Yong-fei, WANG Ying-lei, ZHAO Bao-dong, et al. Research progress in synthesis, properties and applications of nitropyrazoles and their derivatives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(*Hanneng Cailiao*), 2018, 26(9): 796-812.

[2] 赵界强, 张有恒, 肖小兵, 等. 硝基吡唑类含能化合物的研究进展[J].化学推进剂与高分子材料, 2022, 20(4): 1-13.
ZHAO Jie-qiang, ZHANG You-heng, XIAO Xiao-bing, et al. Research progress of nitropyrazole energetic compounds[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2022, 20(4): 1-13.

[3] 吴军鹏, 曹端林, 王建龙, 等. 3,4,5-三硝基吡唑及其衍生物的研究进展[J]. 含能材料, 2016, 24(11): 1121-1130.
WU Jun-peng, CAO Duan-lin, WANG Jian-long, et al. Progress on 3,4,5-trinitro-1*H*-pyrazole and its derivatives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(*Hanneng Cailiao*), 2016, 24(11): 1121-1130.

[4] 关一兵. 全碳硝化吡唑含能化合物TNP, ATNP, MTNP结构及性能的理论研究[D]. 太原, 中北大学, 2024.
GUAN Yi-Bing. Theoretical study on the structure and properties of all-carbon pyridazole nitrate energetic compounds TNP, ATNP and MTNP[D]. Taiyuan: North University of China, 2024.

[5] 郭俊玲, 李永祥, 王建龙,等. 超酸硝化法合成1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑[J]. 合成化学, 2015, 23(2): 161-163.
GUO Jun-ling, LI Yong-xiang, WANG Jian-long, et al. Synthesis of 1-methyl-3,4,5-trinitropyrazole by nitration with super acids[J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2015, 23(2): 161-163.

[6] RAVI P, TEWARI S P. Faujasite catalyzed nitrodeiodination of iodopyrazoles[J].*Catalysis Communications*,2013,42: 35-39.

[7] 李雅津, 曹端林, 李永祥,等. 1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑的合成与表征[J]. 火炸药学报, 2013, 36(3): 28-30.
LI Ya-jin, Cao Duan-lin, LI Yong-xiang, et al. Synthesis and characterization of 1-methyl-3,4,5-trinitropyrazoles[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2013, 36(3): 28-30.

[8] RAVI P, CHAGANTI K R, ANANTA S, et al. Nitrodeiodination of polyiodopyrazoles[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2012, 37(2): 167-171.

[9] RAVI P, SURYA P. Facile and environmentally friendly synthesis of nitropyrazoles using montmorillonite K-10 impregnated with bismuth nitrate[J]. *Catalysis Communications*, 2012, 19: 37-41.

[10] 郭恒杰, 曹端林, 李永祥. 1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑合成工艺研究进展[J]. 云南化工, 2018, 45(5): 88-90.
GUO Heng-jie, CAO Duan-lin, LI Yong-xiang. Prospect on studying 1-methyl-3,4,5-trinitropyrazole synthesis[J]. *Yunnan Chemical Industry*, 2018, 45(5): 88-90.

[11] DALINGER I L, VATSADZE I A, SHKINEVA T K, et al. The specific reactivity of 3,4,5-trinitro-1*H*-pyrazole[J]. *Mendeleev Communications*, 2010, 20(5): 253-254.

[12] DALINGER I L, VATSADZE I A, SHKINEVA T K, et al. Synthesis and comparison of the reactivity of 3, 4, 5-1*H*-trinitropyrazole and its N-methyl derivative[J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2013, 50(4): 911-924.

[13] DALINGER I L, POPOVA G P, VATSADZE I A, et al. Synthesis of 3, 4, 5-trinitropyrazole[J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2009, 58(10): 2185.

[14] HERVE G, ROUSSEL C, GRAINDORG H. Selective preparation of 3,4,5-trinitro-1*H*-pyrazole: A stable all-carbon-nitrated arene[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(18): 3177-3181.

[15] HE Chun-lin, ZHANG Jia-heng, PARRIDH D A, et al. 4-chloro-3, 5-dinitropyrazole: A precursor for promising insensitive energetic compounds[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(8): 2863-2868.

[16] WU Bo, JIANG Xiu-e, YANG Ya-lin, et al. Continuous-flow oxidation of amines based on nitrogen-rich heterocycles: A facile and sustainable approach for promising nitro derivatives[J]. *Organic Process Research & Development*, 2022, 26(10): 2823-2829.

[17] STEFAN E K, LATYPOV N V. Four syntheses of 4-amino-3, 5-dinitropyrazole [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2014, 51(6): 1621-1627.

[18] 乔瑞, 王艳红, 李永祥. 一锅法合成4-氯-3,5-二硝基吡唑[J]. 化工中间体, 2014, 10(4): 42-44.
QIAO Rui, WANG Yan-hong, LI Yong-xiang. One-pot method for synthesis of 4-chloro-3, 5-dinitropyrazole[J]. *Chemical Intermediates*, 2014, 10(4): 42-44.

[19] 王毅, 张庆华, 陈方, 等. 一类具有高能和低熔点特性的吡唑环类炸药及其合成方法: CN202110314403.3[P], 2022.
WANG Yi, ZHANG Qing-hua, CHEN Fang, et al. A class of pyrazole ring explosives with high energy and low melting point and their synthesis methods: CN202110314403.3[P], 2022.

[20] DALINGER I L, VATSADZE I A, SHKINEVA T K, et al. Efficient procedure for high-yield synthesis of 4-substituted 3,5-dinitropyrazoles using 4-chloro-3, 5-dinitropyrazole[J]. *Synthesis*, 2012, 44(13): 2058-2064.

[21] ZHOU Guan-wei, ZHANG Li-zhu, XUE Ya-han, et al. Progress of N-benzyl removal[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2019, 39(9): 2428-2442.

[22] VINAYAGAM V, SADHUKHAN S K, BOTLA D V, et al. Mild method for deprotection of the N-benzyloxycarbonyl (N-Cbz) group by the combination of $AlCl_3$ and HFIP[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2024, 89(8): 5665-5674.

[23] 乔瑞. 4-氨基-3,5-二硝基吡唑及其衍生物的合成与应用[D]. 太原: 中北大学, 2015.
QIAO Rui. Synthesis and application of 4-amino-3, 5-dinitropyrazole and its derivatives[D]. Taiyuan: North University of China, 2015.

[24] 荆苏明,王媛媛,刘玉存. 一种1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑MTNP的合成方法: CN118619882A[P], 2024.
JIN Su-ming, WANG Yuan-yuan, LIU Yu-cun. A synthesis

method for 1-*methyl-3*，4，5-trinitropyrazole MTNP：CN118619882A[P]，2024.

[25] ZHANG Man，GAO Hui-qi，LI CHUAN，et al. Towards improved explosives with a high performance：N-(3，5-dinitro-1*H*-pyrazol-4-yl)-1*H*-tetrazol-5-amine and its salts[J] *Journal of Materials Chemistry A*，2017，5(4)：1769-1777.

A Simple Synthesis Method of 1-Methyl-3，4，5-trinitropyrazole（MTNP）

ZHANG Li[1]，**ZOU Jia**[1]，**CHEN Zheng-guo**[1]，**YU Si-jia**[1]，**LI Hao-ran**[1]，**SHI Hai-chuan**[1]，**HUANG Ming**[2]，**YANG Hai-jun**[1]

（1. *School of Materials and Chemistry，Southwest University of Science and Technology，Mianyang* 621010，*China*；2. *Institute of Chemical Materials，China Academy of Engineering Physics，Mianyang* 621999，*China*）

Abstract：In order to solve the problems of high temperature and high pressure in the synthesis of 1-methyl-3，4，5-trinitropyrazole（MTNP），a new method of simple synthesis of MTNP was developed，that is，4-chlorpyrazole（**1**）was used as raw material，and MTNP was synthesized by nitration，*N*-methylation，benzylamine amination and oxidation. The effects of material ratios，temperatures，solvents，debenzylation reagents，and oxidation conditions on the yields of 4-benzylamino-1-methyl-3，5-dinitropyrazole（**4**），4-amino-1-methyl-3，5-dinitropyrazole（**5**），and MTNP were investigated. Fourier transform infrared spectroscopy（FT-IR），nuclear magnetic resonance（NMR）and high performance liquid chromatography（HPLC）were used to characterize the structures of the intermediates and target compounds. The results showed that when the intermediate **4** was synthesized，the molar ratio of *n*(benzylamine)：*n*(4-chloro-1-methyl-3，5-dinitropyrazole，**3**)=6∶1，the reaction temperature was 35 ℃，and petroleum ether/water was the solvent，the yield was 89.6%. In the synthesis of intermediate **5**，concentrated sulfuric acid（98%）was used as debenzyl reagent，and the yield was 95.2%. The yield of MTNP was 60.5% by using intermediate **4** as substrate and "one-pot method" of debenzylation/oxidation. By optimizing the reaction conditions，the total yield of MTNP synthesized from raw material **1** by one-pot method was 41.5%.

Key words：1-methyl-3，4，5-trinitropyrazole（MTNP）；one-pot synthesis；benzylamination；oxidation reaction

CLC number：TJ55；O64 **Document code**：A **DOI**：10.11943/CJEM2025025

Grant support：The National Natural Science Foundation of China（No. 22075260）；Natural Science Foundation of Sichuan Province（No. 2022NSFSC0288）

（责编：高 毅）