

4 Chemisch-experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Angaben

Schmelzpunkt-Bestimmung

Lindström-Gerät (unkorrigiert)

Elementaranalysen

Elementar Vario EL

IR-Spektren

Perkin-Elmer 1420 Ratio Recording IR-Spectrophotometer

ATI Mattson Genesis Serie FTIR

¹H-NMR-Spektren

Bruker AC 300 und Bruker Avance/DPX 400 in den angegebenen Lösungsmitteln. Die chemische Verschiebung wird in ppm nach der δ_{TMS} -Skala angegeben. Der Austausch der Protonen erfolgte, falls nicht anders angegeben, mit D₂O.

Massenspektren

EI-MS:

CH-7A-Varian MAT (70 eV), in Klammern die Verdampfungstemperatur.

Kratos MS 25 RF (80 eV), in Klammern die Verdampfungstemperatur.

Dünnschichtchromatographie

Kieselgelfolien Alugram® SIL G / UV₂₅₄ (Macherey-Nagel), Schichtdicke 0,25 mm.

Säulenchromatographie

Kieselgel 63 – 200 μm (Fa. Merck)

In Tabelle 71 sind die Abkürzungen und Symbole in alphabetischer Reihenfolge aufgelistet.

Tab. 71: Verwendete Abkürzungen und Symbole

Abkürzung	Bedeutung
arom.	aromatisch
a	axial
br. s	breites Singulett
Be	Benzoyl
Bezy	4-Chlorbenzoyl
2,4-Bezy	2,4-Dichlorbenzoyl
3,4-Bezy	3,4-Dichlorbenzoyl
Biph	Biphenyl
Cyhex	Cyclohexyl
δ	chemische Verschiebung
v	Wellenzahl
d	Dublett
dt	Dublett eines Triplets
„d“	quasi-Dublett
DMSO	Dimethylsulfoxid
e	äquatorial
FM	Fließmittel
EI	Elektronenstoßionisation
Hz	Hertz
<i>J</i>	Kopplungskonstante
m	Multiplett
m/z	Ionenmasse/Ionenladung
Naph	2-Naphthyl
Ph	Phenyl
quint	Quintett
Su	Sulfonyl
Suph	4-Chlorsulfonyl
3,4-Suph	3,4-Dichlorsulfonyl
s	Singulett
t	Triplett

4.2 Synthesevorschriften und analytische Daten

4.2.1 5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureethylester (2)

Allgemeine Arbeitsvorschrift^[41,42]

20 mmol der Substanz **1** wird in 50 ml frisch destillierten getrockneten Pyridin aufgelöst. Unter Rühren wird Portionsweise 20 mmol (9.10g) von 4-Chlorbenzolsulfonsäurechlorid zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf 100°C erwärmt und 72 Stunden gehalten. Der Verlauf der Reaktion wird mittels DC (Ethanol/ Ethylacetat 5:5) kontrolliert. Das Reaktionsgemisch wird auf kaltem Wasser gegeben. Der pH-Wert wird mit 20 %iger Salzsäure zwischen 1-2 eingestellt. Der Niederschlag wird abfiltriert mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert.

5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureethylester (2)

Aus 2.30 g (10mmol) **1**, braune Kristalle (Ethanol), Schmp. 191 °C, Ausb.: 2.78g (68%).-
C₁₈H₁₆ClN₃O₄S (405,1) Ber. C 53.3 H 3.9 N 10.4, Gef. C 53.2 H 4.2 N 10.6. ¹H-NMR
([D₆]DMSO): δ (ppm) = 1.19 (t, J = 7.0 Hz, 3H, O-CH₂-CH₃), 4.01 (q, J = 7.1 Hz, 2H, O-
CH₂-CH₃), 7.40 (m, 9H, arom., Ph-H, Suph-H), 7.89 (s, 1H, 4-Pyrazol-H)-IR(KBr): ν =
3427 cm⁻¹; 3063; 2905; 2565; 2260; 1905; 1717(C=O); 1651; 1499; 1392; 1235; 1118; 976;
756; 693; 604.-MS (130 °C): m/z (%) = 405 (17) [M⁺], 359 (34), 230 (13), 184 (100), 175
(41), 111 (38), 77 (68)

4.2.2 5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamide (3-13)

2g der Substanz **2** wird in 10-15 ml gewünschtem Amin suspendiert, und bei 80°C bis 100°C in einen Zeitraum von drei Tagen bis drei Wochen unter Rühren erhitzt.

Der Reaktionsverlauf wird mittels Dünnschichtchromatographie [Fließmittel:CH₂Cl₂/Ethylacetat/mit NH₃ gesättigtes Methanol im Verhältnis 5 : 3 : 2 (V/V)] kontrolliert.

Nach dem Ende der Reaktion wird der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt, in Dichlormethan gelöst und mit Wasser ausgeschüttelt.

Das Produkt, das in der Dichlormethan-Phase gelöst ist wird durch Säulenchromatographie aufgereinigt.

Wenn das Produkt in die Wasser-Phase übergegangen ist, wird zuerst die Wasserphase mit 20% iger Salzsäure auf pH = 7 eingestellt. Falls das Produkt dann nicht ausgefallen ist, wird die Wasser-Phase mit 20 %iger Salzsäure auf pH = 1-2 gebracht, Wenn das Produkt auch bei diesem pH nicht ausgefallen ist wird die Wasser-Phase mit Ethylacetat oder Dichlormethan ausgeschüttelt, die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet und unter Vakuum eingengt. Nachdem das Gemisch einige Tage im Kühlschrank gelagert wurde, konnten die gebildeten Kristalle abgesaugt und mit Lösungsmittel gewaschen werden.

In dem Fall, dass nach dem Lagern im Kühlschrank keine Kristalle ausgefallen sind wird das Lösungsmittel unter Vakuum eingengt und durch Umkristallisieren mit anderen Lösungsmittel oder durch Säulenchromatographie aufgereinigt.

4.2.3 5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamide mit primäre Aminoalkyl-Partialstruktur(3)

N-(2-Amino-ethyl)-5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid

Semihydrat (3a)

Aus 4g (10 mmol) **2**, braune Kristalle (Dichlormethan), Schmp. 240°C, Ausb.: 3.30g (78%).-

C₁₈H₂₀ClN₅O_{3.5}S (437.7) Ber. C 50.4 H 4.4 N 16.3 Gef. C 50.7 H 4.4 N 16.7. ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 2.88 (s, 2H, NH₂ - CH₂), 2.92 (t, J = 5.9 Hz, 2H, NH₂ - CH₂), 3.36 (dt, J = 5.8 Hz, 2H, -CH₂ -CH₂ -NH-CO), 7.18 (m, 7H, arom. 3-Ph-H, 5-Ph-H, 4-Ph-H, 3-Suph-H, 5-Suph-H, 2-Ph-H, 6-Ph-H), 7.43 („d“, J = 7.5 Hz, 2H, 2-Suph-H, 6-Suph-H), 7.7 (s, 1H, 3-Pyrazol-H), 8.24 (t, J = 5.7 Hz, 1H, -CO-NH-CH₂).-IR(KBr): ν = 3354 cm⁻¹; 3015; 2805; 2535; 2139; 1964; 1630(C=O); 1496; 1370; 1297; 1128; 1015; 893; 793; 676; 618 .-MS: m/z (%) = 419 (7) [M⁺], 392 (4), 360 (6), 333 (12), 186 (100), 158 (43), 30 (65)

N-(2-Amino-propyl)-5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid

Dihydrat (3b)

Aus 4g (10 mmol) **2**, weiße Kristalle, Schmp. 221°C, Ausb.: 0.4g (9%).-C₁₉H₂₄ClN₅O₅S

(469.7) Ber. C 48.6 H 4.7 N 14.9 Gef. C 48.3 H 4.4 N 14.6. ¹H- NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 1.72 (m, J = 7 Hz, 2H, - CH₂ - CH₂ - CH₂), 2.83 (q, J = 6.6 Hz, 2H, NH₂ - CH₂), 3.06 (dt, J = 6.4 Hz, 2H, -CH₂ -CH₂ -NH-CO), 7.41 (m, 9H, arom. 3-Ph-H, 5-Ph-H, 4-Ph-H, 3-Suph-H, 5-Suph-H, 2-Ph-H, 6-Ph-H, 2-Suph-H, 6-Suph-H), 8 (s, 1H, 3-Pyrazol-

H), 8.25 (t, $J = 5.7$ Hz, 1H, austauschbar -CO-NH-CH₂), 10.9 (br.s, 1H, austauschbar, -SO₂-NH-).-**IR(KBr)**: $\nu = 3063$ cm⁻¹; 2340; 1636(C=O); 1535; 1453; 1298; 1125; 971; 889; 668.-**MS**(250 °C): m/z (%) = 433 (11) [M⁺], 360 (7), 186 (100), 71 (75), 30 (27)

4.2.4 5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamide mit unverzweigter Alkylamino-Partialstruktur(4)

5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-N-(2-methylamino-ethyl)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid (4a)

Aus 4g (10 mmol) **2**, braune Kristalle (Dichlormethan), Schmp. 202 °C, Ausb.: 2.77 (64.4%).-
C₁₉H₂₀ClN₅O₃S (433.7) Ber. C 52.6 H 4.6 N 16.1 Gef. C 52.5 H 4.5 N 16.3 ¹H-NMR
([D₆]DMSO): δ (ppm) = 2.59 (s, 3H, CH₃-NH-), 3.02 (t, $J = 5.7$ Hz, 2H, CH₃-NH-CH₂-),
3.39 (dt, $J = 5.8$ Hz, 2H, -CO-NH-CH₂-), 7.12 (m, 1H, 4-Ph-H), 7.14 („d“, $J = 8.4$ Hz, 2H,
3-Ph-H, 5-Ph-H), 7.18 („d“, $J = 7.8$ Hz, 2H, 3-Suph-H, 5-Suph-H), 7.23 („d“, $J = 8.5$ Hz,
2H, 2-Ph-H, 6-Ph-H), 7.44 („d“, $J = 7.5$ Hz, 2H, 2-Suph-H, 6-Suph-H), 7.68 (s, 1H, 3-
Pyrazol-H), 8.30 (t, $J = 5.8$ Hz, 1H, -CO-NH-CH₂)-**IR(KBr)**: $\nu = 3434$ cm⁻¹; 3013; 2746;
1953; 1834; 1650(C=O); 1542; 1458; 1370; 1232; 1127; 1014; 916; 816; 756; 705; 654.-
MS(230 °C): m/z (%) = 433 (2) [M⁺], 360 (8), 186 (71), 57 (63), 44 (100), 30 (13)

5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-N-(2-ethylamino-ethyl)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid (4b)

Aus 4g (10 mmol) **2**, braune Kristalle (Dichlormethan), Schmp. 217 °C, Ausb.: 2.7g (62%).-
C₂₀H₂₂ClN₅O₃S (447.5) Ber. C 53.7 H 4.9 N 15.6 Gef. C 53.5 H 4.9 N 15.5. ¹H-NMR
([D₆]DMSO): δ (ppm) = 1.17 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH₃-CH₂-), 2.97 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H, -
CH₂-CH₃), 3.03 (t, $J = 5.8$ Hz, 2H, CH₂-NH-CH₂-), 3.41 (dt, $J = 5.8$ Hz, 2H, -CO-NH-
CH₂-), 7.13 (m, 7H, 3-Ph-H, 5-Ph-H, 4-Ph-H, 3-Suph-H, 5-Suph-H, 2-Ph-H, 6-Ph-H), 7.43 („d“,
 $J = 7.5$ Hz, 2H, 2-Suph-H, 6-Suph-H), 7.68 (s, 1H, 3-Pyrazol-H), 8.23 (t, $J = 5.8$ Hz,
1H, teilweise austauschbar, -CO-NH-CH₂), 8.62 (br.s, 2H, austauschbar, -CH₂-NH₂⁺-
CH₂-)-**IR(KBr)**: $\nu = 3092$ cm⁻¹; 2851; 2523; 2359; 2057; 1906, 1647(C=O); 1495; 1389;
1255; 1129; 1013; 916; 820; 693; 635.-**MS**(210 °C): m/z (%) = 447 (2) [M⁺], 360 (9), 186
(60), 71 (75), 58 (100), 30 (21)

5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-1-phenyl-N-(2-propylamino-ethyl)-1H-pyrazol-4-carboxamid (4c)

Aus 4g (10 mmol) **2**, weiße Kristalle (Dichlormethan), Schmp. 229°C, Ausb.: 1.18g (26%).-
 $C_{21}H_{24}ClN_5O_3S$ (461.5) Ber. C 54.6 H 5.2 N 15.2 Gef. C 54.6 H 5.2 N 15.2. 1H -NMR
([D₆]DMSO): δ (ppm) = 0.89 (t, J = 7.4 Hz, 3H, CH_3 - CH_2 -), 1.59 (m, J = 7.5 Hz, 2H,-
 CH_2 - CH_2 - CH_3), 2.9 (t, J = 7.5 Hz, 2H, - CH_2 - CH_2 - CH_3), 3.04 (t, J = 5.7 Hz, 2H, -NH-
 CH_2 - CH_2 -NH- CO), 3.42 (dt, J = 6.7 Hz, 2H, -CO-NH- CH_2 -), 7.13 (m, 3H, 3-Ph-H, 5-
Ph-H, 4-Ph-H), 7.22 (m, 4H, 3-Suph-H, 5-Suph-H, 2-Ph-H, 6-Ph-H), 7.42 ("d", J = 7.6 Hz,
2H, 2-Suph-H, 6-Suph-H), 7.68 (s, 1H, 3-Pyrazol-H), 8.30 (t, J = 5.7 Hz, 1H, austauschbar, -
CO-NH- CH_2), 8.59 (br.s, 2H, austauschbar,- CH_2 -NH₂⁺- CH_2 -).-IR(KBr): ν = 3376 cm^{-1} ;
2878; 2448; 2056; 1630(C=O); 1496; 1379; 1129; 1038; 947; 826; 694.-MS(230°C): m/z
(%) = 461(3) [M⁺], 360 (15), 186 (67), 85 (100), 72 (92), 30 (28)

N-(2-butyl-ethyl)-5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid (**4d**)

Aus 5.2g (13 mmol) **2**, weiße Kristalle (Dichlormethan), Schmp. 229°C, Ausb.: 2.86g (47%).-
 $C_{22}H_{26}ClN_5O_3S$ (475.8) Ber. C 55.5 H 5.5 N 14.7 Gef. C 55.5 H 5.4 N 14.7. 1H -NMR
([D₆]DMSO): δ (ppm) = 0.87 (t, J = 7.2 Hz, 3H, CH_3 - CH_2 -), 1.31 (m, J = 7.2 Hz, 2H,-
 CH_2 - CH_2 - CH_3), 1.55 (m, J = 7.8 Hz, 2H, CH_2 - CH_2 - CH_3), 2.92 (t, J = 7.6 Hz, 2H, -
CO-NH- CH_2 -), 3.03 (t, J = 5.7 Hz, 2H, CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 -NH- CH_2), 3.42 (dt, J =
5.8 Hz, 2H, -CO-NH- CH_2 -), 7.12 (t, 1H, 4-Ph-H), 7.14 ("d", J = 8.5 Hz, 2H, 3-Ph-H, 5-Ph-
H), 7.18
(m, 6H, arom. 3-Suph-H, 5-Suph-H, , 2-Ph-H, 6-Ph-H, 2-Suph-H, 6-Suph-H), 7.69 (s, 1H, 3-
Pyrazol-H), 8.25 (t, J = 5.8 Hz, 1H, -CO-NH- CH_2).-IR(KBr): ν = 3059 cm^{-1} ; 2934; 2783;
1956; 1637(C=O); 1526; 1451; 1259; 1087; 972; 822; 695; 614.- MS(40°C): m/z (%) =
475(2) [M⁺], 359 (10), 186 (42), 86 (100), 30 (75)

5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-*N*-(2-hexylamino-ethyl)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid
Monohydrat (**4e**)

Aus 5.5g (14 mmol) **2**, weiße Kristalle (Dichlormethan), Schmp. 188°C, Ausb.: 0.28g (4%).-
 $C_{24}H_{32}ClN_5O_4S$ (521.8) Ber. C 55.2 H 6.2 N 13.4 Gef. C 55.1 H 5.9 N 13.5. 1H -NMR
([D₆]DMSO): δ (ppm) = 0.83 (t, J = 6.8 Hz, 3H, CH_3 - CH_2 -), 1.27 (m, 6H,- CH_2 - CH_2 -
 CH_2 - CH_2 - CH_3), 1.56 (m, J = 7.3 Hz, 2H, - CH_2 -NH- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 -
 CH_3), 2.93 (t, J = 7.7 Hz, 2H, - CH_2 -NH- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3), 3.03 (t, J =
5.7 Hz, 2H, -CO-NH- CH_2 - CH_2 -), 3.42 (dt, J = 5.7 Hz, 2H, -CO-NH- CH_2 -), 7.13 (m, 7H,

arom. 3-Ph-H, 5-Ph-H, 3-Suph-H, 5-Suph-H, 4-Ph-H, 2-Ph-H, 6-Ph-H), 7.43 („d“, $J = 7.4$ Hz, 2H, 2-Suph-H, 6-Suph-H), 7.69 (s, 1H, 3-Pyrazol-H), 8.24 (t, $J = 5.9$ Hz, 1H, teilweise austauschbar, -CO-NH-CH₂), 8.32 (br.s, 2H, austauschbar, -CH₂-NH₂⁺-CH₂-).-**IR(KBr)**: $\nu = 3032$ cm⁻¹; 2857; 1943; 1626(C=O); 1496; 1376; 1170; 1014; 908; 783; 674.-**MS**(40° C): m/z (%) = 503 (1) [M⁺], 360 (5), 333 (11), 186 (24), 158 (58), 99 (100), 30 (41)

5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-N-(3-methylamino-propyl)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid (4f)

Aus 4g (10 mmol) **2**, weiße Kristalle (Ethanol), Schmp. 224°C, Ausb.: 0.4g (10%).-C₂₀H₂₂ClN₅O₃S (447.1) Ber. C 53.6 H 4.9 N 15.6 Gef. C 53.5 H 5.1 N 15.3. ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 1.74 (m, $J = 6.5$ Hz, 2H, -CO-NH-CH₂-CH₂-CH₂-), 2.56 (s, 3H, CH₃-N-), 2.96 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H, -CO-NH-CH₂-CH₂-CH₂-), 3.21 (dt, $J = 6.0$ Hz, 2H, -CO-NH-CH₂-), 7.13 (m, 5H, arom. 3-Ph-H, 5-Ph-H, 3-Suph-H, 5-Suph-H, 4-Ph-H), 7.20 („d“, $J = 9.4$ Hz, 2H, 2-Ph-H, 6-Ph-H), 7.40 („d“, $J = 7.4$ Hz, 2H, 2-Suph-H, 6-Suph-H), 7.67 (br.s, 1H, austauschbar, -CO-NH-CH₂).-**IR(KBr)**: $\nu = 3059$ cm⁻¹; 2479; 1630(C=O); 1496; 1380; 1129; 978; 878; 756; 654.- **MS**(130° C): m/z (%) = 447 (21) [M⁺], 429 (26), 404 (10), 359 (13), 272 (4), 186 (100), 70 (59), 44 (85), 30 (16)

5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-N-(3-propylamino-propyl)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid Hydrochlorid (4g)

Aus 2g (5 mmol) **2**, weiße Kristalle (Dichlormethan), Schmp. 219°C, Ausb.: 0.75g (30%).-C₂₂H₂₇Cl₂N₅O₃S (512.3) Ber. C 51.6 H 5.3 N 13.7 Gef. C 51.3 H 5.4 N 14. ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 0.92 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, CH₃-CH₂-), 1.64 (m, $J = 7.5$ Hz, 2H, -CH₂-CH₂-CH₃), 1.78 (m, $J = 6.8$ Hz, 2H, -CO-NH-CH₂-CH₂-CH₂-), 2.87 (m, 4H, -CH₂-NH-CH₂-), 3.11 (dt, $J = 6$ Hz, 2H, -CO-NH-CH₂-), 7.38 (m, 9H, arom. 3-Ph-H, 5-Ph-H, 4-Ph-H, 3-Suph-H, 5-Suph-H, 2-Ph-H, 6-Ph-H, 2-Suph-H, 6-Suph-H), 8.01 (s, 1H, 3-Pyrazol-H), 8.30 (t, $J = 5.7$ Hz, 1H, austauschbar, -CO-NH-CH₂), 8.59 (br.s, 2H, austauschbar, -CH₂-NH₂⁺-CH₂-).-**IR(KBr)**: $\nu = 3434$ cm⁻¹; 1632(C=O); 1555; 1453; 1291; 1129; 976; 824; 694.- **MS**(220° C): m/z (%) = 475 (26) [M⁺], 446 (65), 360 (45), 300 (21), 186 (100), 30 (57)

4.2.5 5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamide mit Dimethyl und Diethylpartialstruktur(5)

5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-N-(2-dimethylamino-ethyl)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid (5a)

Aus 4g (10 mmol) **2**, weiße Kristalle (Ethylacetat), Schmp. 145°C, Ausb.: 1.61g (36.4%).-

$C_{20}H_{22}ClN_5O_3S$ (447.1) Ber. C 53.6 H 5 N 15.6 Gef. C 53.5 H 5 N 15.2. ¹H-NMR

([D₆]DMSO): δ (ppm) = 2.81 [s, 6H, -CH₂-N(-CH₃)₂], 3.16 (br.s, 4H, -NH-CH₂-CH₂-NH-CO-), 3.15 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, -CH₂-CH₂-N(-CH₃)₂), 3.22 (dt, $J = 6$ Hz, 2H, -CO-NH-CH₂-), 7.39 (m, 9H, arom. 3-Ph-H, 5-Ph-H, 4-Ph-H, 3-Suph-H, 5-Suph-H, 2-Ph-H, 6-Ph-H, 2-Suph-H, 6-Suph-H), 7.98 (s, 1H, 3-Pyrazol-H), 8.42 (br.s, 1H, austauschbar -CO-NH-CH₂-).

IR(KBr): $\nu = 3430\text{ cm}^{-1}$; 2964; 2512; 2095; 1957; 1637(C=O); 1535; 1498; 1337; 1165; 965; 828; 670.-**MS**(210°C): m/z (%) = 447 (1) [M⁺], 377 (4), 71 (52), 72 (73), 58 (100)

5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-N-(3-dimethylamino-propyl)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid (5b)

Aus 0.44g (1mmol) **2**, weiße Kristalle (Ethanol), Schmp. 207°C, Ausb.: 0.05g (10%).-

$C_{21}H_{24}ClN_5O_3S$ (461.7) Ber. C 54.6 H 5.2 N 15.2 Gef. C 54.7 H 5.4 N 15. ¹H-NMR

([D₆]DMSO): δ (ppm) = 1.80 [(m, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-N(-CH₃)₂), 2.76 (s, 6H -CH₂-N(-CH₃)₂), 3.15 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, -CH₂-CH₂-N(-CH₃)₂), 3.22 (dt, $J = 6$ Hz, 2H, -CO-NH-CH₂-), 7.12 (m, 5H, arom. 3-Ph-H, 5-Ph-H, 2-Ph-H, 6-Ph-H -H, 4-Ph-H), 7.21 („d“, $J = 8.5$ Hz, 2H, 3-Suph-H, 5-Suph), 7.38 („d“, $J = 7.1$ Hz, 2H, 2-Suph-H, 6-Suph-H), 7.67 (s, 1H, 3-Pyrazol-H), 8.37 (t, $J = 6$ Hz, 1H, -CO-NH-CH₂), 9.23 (s, 1H, austauschbar, -SO₂-NH-).

IR(KBr): $\nu = 3430\text{ cm}^{-1}$; 2852; 2329; 1640(C=O); 1547; 1474; 1368; 1247; 1088; 971; 892; 766; 650.- **MS**(50°C): m/z (%) = 461 (8) [M⁺], 360 (2), 286 (5), 186 (25), 58 (100)

5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-N-(3-diethylamino-propyl)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid Monohydrat (5c)

Aus 4g (10 mmol) **2**, weiße Kristalle (Ethylacetat), Schmp. 93°C, Ausb.: 0.48g (10%).-

$C_{23}H_{30}ClN_5O_4S$ (507.8) Ber. C 54.4 H 5.9 N 13.7 Gef. C 54 H 5.6 N 13.4. ¹H-NMR

([D₆]DMSO): δ (ppm) = 1.18 [t, $J = 7.2$ Hz, 6H, -CH₂-N(-CH₂-CH₃)₂], 1.80 [m, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-N(-C₂H₅)₂], 3.11 [q, $J = 7$ Hz, 4H, -CH₂-N(-CH₂-CH₃)₂], 3.12 [t, 2H, -CH₂-CH₂-N(-C₂H₅)₂], 3.25 (dt, $J = 6.1$ Hz, 2H, -CO-NH-CH₂-), 7.09 („d“, $J = 2.7$ Hz,

2H, 3-Ph-H, 5-Ph-H), 7.1 („d“, $J = 5.7$ Hz, 2H, 2-Ph-H, 6-Ph-H), 7.14 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H, 4-Ph-H), 7.19 („d“, $J = 8.3$ Hz, 3-Suph-H, 5-Suph-H), 7.38 („d“, $J = 7.8$ Hz, 2H, 2-Suph-H, 6-Suph-H), 7.47 (s, 1H, 3-Pyrazol-H), 8.44 (t, $J = 5.7$ Hz, 1H, -CO-NH-CH₂), 8.97 (s, 1H, austauschbar, -SO₂-NH-).-**IR(KBr)**: $\nu = 3055\text{cm}^{-1}$; 2878; 2504; 1635(C=O); 1529; 1451; 1288; 1087; 976; 877; 762; 615.- **MS**(45 °C): m/z (%) = 489 (0.9) [M⁺], 360 (1), 314 (2), 186 (13), 86 (100)

4.2.6 5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-1-phenyl-1-H-pyrazol-4-carboxamide mit verzweigte Alkylamino-Partialstruktur(6)

5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-N-(2-isopropylamino-ethyl)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid(6a)

Aus 4g (10 mmol) **2**, weiße Kristalle (Dichlormethan), Schmp. 223°C, Ausb.: 0.9g (20%).- C₂₁H₂₄ClN₅O₃S (461.1) Ber. C 54.6 H 5.2 N 15.2 Gef. C 54.7 H 5.2 N 15.3. **¹H-NMR** ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 1.21 [d, $J = 6.4$ Hz, 6H, -CH-(CH₃)₂], 3.05 (t, $J = 5.3$ Hz, 2H, -CO-NH-CH₂-CH₂-), 3.43 (dt, $J = 5.7$ Hz, 2H, -CO-NH-CH₂-), 7.20 (m, 9H, arom. 3-Ph-H, 5-Ph-H, 4-Ph-H, 3-Suph-H, 5-Suph-H, 2-Ph-H, 6-Ph-H, 2-Suph-H, 6-Suph-H), 7.69 (s, 1H, 3-Pyrazol-H), 8.21 (t, $J = 5.9$ Hz 1H, teilweise austauschbar -CO-NH-CH₂).-**IR(KBr)**: $\nu = 3367\text{cm}^{-1}$; 2841; 2028; 1630(C=O); 1496; 1380; 1154; 1040; 946; 825; 694; 626.- **MS**(250 °C): m/z (%) = 461(7) [M⁺], 360 (12), 186 (47), 72 (73), 85 (98), 72 (100), 30(79)

5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-N-(3-isopropylamino-propyl)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid (6b)

Aus 4g (10 mmol) **2**, weiße Kristalle (Dichlormethan), Schmp. 170°C, Ausb.: 0.47g (10%).- C₂₂H₂₆ClN₅O₃S (475.1) Ber. C 55.5 H 5.5 N 14.7 Gef. C 55.1 H 6 N 14.9. **¹H-NMR** ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 1.22 [d, $J = 6.5$ Hz, 6H, -CH-(CH₃)₂], 1.78 (m, 2H, -CO-NH-CH₂-CH₂-CH₂-), 2.94 (m, 2H, -CO-NH-CH₂-CH₂-CH₂-), 3.15 (dt, $J = 6.2$ Hz, 2H, -CO-NH-CH₂-), 7.36 (m, 9H, arom. 3-Ph-H, 5-Ph-H, 4-Ph-H, 3-Suph-H, 5-Suph-H, 2-Ph-H, 6-Ph-H, 2-Suph-H, 6-Suph-H), 7.99 (s, 1H, 3-Pyrazol-H), 8.23 (br.s, 1H, austauschbar -CO-NH-CH₂).-**IR(KBr)**: $\nu = 3282\text{cm}^{-1}$; 2779; 1634(C=O); 1474; 1393; 1256; 1013; 828; 668.- **MS**(220 °C): m/z (%) = 475 (37) [M⁺], 360 (42), 186 (83), 72 (73), 58 (100), 30 (81)

4.2.7 5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamide mit Cycloalkylamin-Partialstruktur(7)

5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-N-(3-cyclohexylamino-propyl)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid (7)

Aus 4.9g (12 mmol) **2**, weiße Kristalle (SC Ø 5cm, Kieselgel, FM: Dichlormethan/Ethylacetat/mit NH₃ gesättigtes Methanol 5 : 3: 2) Schmp. 145°C, Ausb.: 0.2g (3%).-C₂₅H₃₀ClN₅O₃S. SiO₂ (575.8) Ber. C 52.3 H 5.3 N 12.3 Gef. C 52.7 H 5.3 N 12.3. ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 1.11 (m, 1H, 4a-Cyhex-H), 1.26 (m, 4H, 2a-Cyhex, 3a-Cyhex, 5a-Cyhex, 6a-Cyhex-H), 1.59 (d, 1H, 4e-Cyhex-H), 1.78 (m, 4H, 2e-Cyhex-H, 3e-Cyhex-H, 5e-Cyhex-H, 6e-Cyhex-H), 2.04 (m, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-), 2.95 (br.s, 3H, 1-Cyhex-H, -NH-CH₂-CH₂-CH₂-NH-CO-), 3.13 (dt, , J = 6.2 Hz, 2H, -CO-NH-CH₂), 7.40 (m, 9H, arom. 3-Ph-H, 5-Ph-H, 4-Ph-H, 3-Suph-H, 5-Suph-H, 2-Ph-H, 6-Ph-H, 2-Suph-H, 6-Suph-H), 8.04 (s, 1H, 3-Pyrazol-H), 8.30 (t, J = 5.7 Hz, 1H, austauschbar, -CO-NH-CH₂), 10.89 (br.s,1H, austauschbar, -SO₂-NH-).-IR(KBr): ν = 3410 cm⁻¹; 2939; 2434; 1635(C=O); 1499; 1393; 1257; 1032; 943; 756; 620.-MS(35°C): m/z (%) = 515 (5) [M⁺], 360 (8), 186 (23), 158 (100), 112 (18)

4.2.8 5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamide mit Phenyl und Phenylmethyl-Partialstruktur(8)

5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-N-(2-phenylamino-ethyl)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid (8a)

Aus 4g (10 mmol) **2**, hellbraune Kristalle (Ethanol), Schmp. 219°C, Ausb.: 3.13g (64%).-C₂₄H₂₂ClN₅O₃S (495.1) Ber. C 58.1 H 4.4 N 14.1 Gef. C 58 H 4.5 N 14.3. ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 3.19 (m, 4H, -CH₂-CH₂-NH-CO), 6.79 (m, 3H, 2-Ph'-H, 4-Ph'-H, 6-Ph'-H), 7.2 (pseudot, 2H, 3-Ph'-H, 5-Ph'-H), 7.41 (m, 9H, arom. 3-Ph-H, 5-Ph-H, 4-Ph-H, 3-Suph-H, 5-Suph-H, 2-Ph-H, 6-Ph-H, 2-Suph-H, 6-Suph-H), 8.04(s, 1H, 3-Pyrazol-H), 8.14 (t,1H, austauschbar, -CO-NH-CH₂).-IR(KBr): ν = 3313 cm⁻¹; 2928; 2602; 1647(C=O); 1499; 1391; 1254; 1032; 894; 693.-MS(220°C): m/z (%) = 495 (10) [M⁺], 360 (8), 186 (52), 119 (100)

N-(2-Benzylamino-ethyl)-5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid Trihydrat (**8b**)

Aus 4g (10 mmol) **2**, weiße Kristalle (SC Ø 5cm, Kieselgel, FM: Ethylacetat /mit NH₃ gesättigtes Ethanol 7 : 3) Schmp. 110°C, Ausb.: 0.96g (19%).-C₂₅H₃₀ClN₅O₆S (563.8) Ber. C 53.2 H 5.3 N 12.4 Gef. C 53.2 H 5.1 N 12.4. ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 3.04 (t, 2H, Ph'-CH₂-NH-CH₂-CH₂-), 3.42 (dt, J = 5.7 Hz, 2H, -CO-NH-CH₂-), 4.17 (s, 2H, Ph'-CH₂-), 7.14 (m, 3H, 2-Ph'-H, 4-Ph'-H, 6-Ph'-H), 7.18 (t, 1H, 5-Ph'-H), 7.41 (m, 10H, arom. 3-Ph'-H, 3-Ph-H, 5-Ph-H, 4-Ph-H, 3-Suph-H, 5-Suph-H, 2-Ph-H, 6-Ph-H, 2-Suph-H, 6-Suph-H), 7.68 (s, 1H, 3-Pyrazol-H), 8.31 (t, J = 5.6 Hz, 1H, austauschbar, -CO-NH-CH₂-).-**IR(KBr)**: ν = 3063 cm⁻¹; 2666; 2340; 2056; 1894; 1631(C=O); 1497; 1379; 1239; 1085; 976; 888; 789; 672.-**MS**(200°C): m/z (%) = 509(3) [M⁺], 360 (12), 186 (49), 133 (91), 91 (100), 30 (3)

4.2.9 5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-1-phenyl-1-H-pyrazol-4-carboxamide mit gesättigtem Heterocyclus in der Seitenkette(9)

5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-N-(2-pyrrolidin-1-yl-ethyl)-4-carboxamid (**9a**)

Aus 6g (15 mmol) **2**, weiße Kristalle (Ethylacetat), Schmp. 125°C, Ausb.: 0.3g (4%).-C₂₂H₂₄ClN₅O₃S (473.1) Ber. C 55.8 H 5.1 N 14.8 Gef. C 55.7 H 5.2 N 14.4. ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 2.31 (m, 4H, 3-Pyrrolidin-H, 4-Pyrrolidin-H), 3.3 (br.s, 2H, -CO-NH-CH₂-), 3.74 (br.s, 2H, -CO-NH-CH₂-CH₂-), 4.11 (br.s, 4H, 2-Pyrrolidin-H, 5-Pyrrolidin-H), 7.09 („d“, J = 7.8 Hz, 2H, 3-Suph-H, 5-Suph-H), 7.35 („d“, J = 8.5 Hz, 2H, 2-Ph-H, 6-Ph-H), 7.45 (m, 4H, 2-Suph-H, 6-Suph-H, 3-Ph-H, 5-Ph-H), 7.59 (t, 1H, 4-Ph-H), 7.95 (br.s, 1H, -CO-NH-CH₂-), 8.53 (s, 1H, 3-Pyrazol-H) .-**IR(KBr)**: ν = 3261 cm⁻¹; 2698; 1957; 1655(C=O); 1499; 1390; 1250; 1045; 968; 756; 619.-**MS**(195°C): m/z (%) = 473 (2) [M⁺], 360 (26), 184 (1), 97 (45), 84 (100), 36 (44)

5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-N-(3-pyrrolidin-1-yl-propyl)-4-carboxamid (**9b**)

Aus 9g (22.5 mmol) **2**, weiße Kristalle (Dichlormethan / mit NH₃ gesättigtes Methanol 8 : 2), Schmp. 160°C, Ausb.: 0.43g (4%).-C₂₃H₂₆ClN₅O₃S (487.1) Ber. C 56.6 H 5.4 N 14.4

Gef. C 56.3 H 5.2 N 14.7. ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 1.93 (br.s, 2H, 3-Pyrrolidin-H), 2.11 (m, 4H, 4-Pyrrolidin-H, -CO-NH-CH₂-CH₂-CH₂), 3.29 (t, J = 5.8 Hz, 2H, -CO-NH-CH₂-CH₂-CH₂-), 3.59 (dt, J = 8.2 Hz, 2H, -CO-NH-CH₂-), 3.64 (br.s, 4H, 2-Pyrrolidin-H, 5-Pyrrolidin-H), 7.14 (m, 7H, arom. 3-Ph-H, 5-Ph-H, 4-Ph-H, 3-Suph-H, 5-Suph-H, 2-Ph-H, 6-Ph-H), 7.35 (‘d’, J = 8.5 Hz, 2H, 2-Suph-H, 6-Suph-H), 7.66 (s, 1H, 3-Pyrazol-H), 8.38 (t, J = 5.8 Hz, 1H, -CO-NH-CH₂). -IR(KBr): ν = 2967 cm⁻¹; 1636(C=O); 1496; 1391; 1239; 1088; 976; 909; 756

5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-1-phenyl-N-(1-piperidin-4-yl-methyl)-1H-pyrazol-4-carboxamid Sesquihydrat (9c)

Aus 4g (10 mmol) **2**, hellbraun (Ethanol), Schmp. 229°C, Ausb.: 1.79g (36.3%). -C₂₂H₂₇ClN₅O_{4.5}S (500.1) Ber. C 52.8 H 5.4 N 15 Gef. C 53.2 H 5 N 15.5. ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 1.29 (m, J = 2.5 Hz, 4H, 3-piperidin-H, 5-piperidin-H), 1.82 (t, J = 4.6 Hz, 4H, 2-piperidin-H, 6-piperidin-H), 2.65 (d, J = 6.8 Hz, 2H, -CH₂-piperidin), 3.23 (m, J = 1.26 Hz, 2H, -CO-NH-CH₂-), 7.18 (m, 7H, arom. 3-Ph-H, 5-Ph-H, 4-Ph-H, 3-Suph-H, 5-Suph-H, 2-Ph-H, 6-Ph-H), 7.42 (‘d’, J = 7.6 Hz, 2H, 2-Suph-H, 6-Suph-H), 7.65 (s, 1H, 3-Pyrazol-H), 8.36 (t, J = 5.9 Hz, 1H, -CO-NH-CH₂). -IR(KBr): ν = 3283 cm⁻¹; 2853; 2504; 1625(C=O); 1496; 1389; 1241; 1041; 987; 892; 756; 655; 615. -MS(330°C): m/z (%) = 473(2) [M⁺], 298 (58), 186 (100), 158 (16), 30 (24)

5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-N-(2-piperidin-1-yl-ethyl)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid Dihydrat (9d)

Aus 4g (10 mmol) **2**, weiÙe Kristalle (Ethylacetat), Schmp. 229°C, Ausb.: 0.1g (2%). -C₂₃H₃₀ClN₅O₅S (523.2) Ber. C 52.7 H 5.8 N 13.4 Gef. C 53 H 5.4 N 13.3. ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 1.75 (m, 6H, 3-piperidin-H, 4-piperidin-H, 5-piperidin-H), 2.90 (br.s, 2H, 2-piperidin-H, 6-piperidin-H), 3.12 (br.s, 2H, -CH₂-CH₂-NH-CO-), 3.49 (m, 2H, -CO-NH-CH₂-), 7.41 (m, 9H, arom. 3-Ph-H, 5-Ph-H, 4-Ph-H, 3-Suph-H, 5-Suph-H, 2-Ph-H, 6-Ph-H, 2-Suph-H, 6-Suph-H), 8.09 (s, 1H, 3-Pyrazol-H), 8.51 (t, J = 5.4 Hz, 1H, teilweiseaustauschbar -CO-NH-CH₂). -IR(KBr): ν = 3086 cm⁻¹; 2730; 2359; 1646(C=O); 1499; 1335; 1164; 1043; 899; 695. -MS(280°C): m/z (%) = 487 (2) [M⁺], 192 (5), 186 (100), 158 (15), 98 (100)

5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-1-phenyl-N-(1-phenylmethyl-4-piperidinyl)-1H-pyrazol-4-carboxamid Dihydrat (9e)

Aus 5g (12.5 mmol) **2**, hellgelb (Ethanol), Schmp. 117°C, Ausb.: 1.71g (25%).-C₂₈H₃₂ClN₅O₅S (585.2) Ber. C 57.4 H 5.5 N 12. Gef. C 57.6 H 5.2 N 11.7. ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 1.33 (m, 2H, 3-piperidin-H), 1.46 (m, 2H, 5-piperidin-H), 1.72 (m, 2H, 2-piperidin-H), 1.83 (m, 2H, 6-piperidin-H), 2.05 (m, 1H, 4-piperidin-H), 2.81 (m, 2H, -CH₂-piperidin), 7.24 (m, 14H, arom. 3-Ph-H, 5-Ph-H, 4-Ph-H, 3-Suph-H, 5-Suph-H, 2-Ph-H, 6-Ph-H, 2-Suph-H, 6-Suph-H, 2-Ph'-H, 3-Ph'-H, 4-Ph'-H, 5-Ph'-H, 6-Ph'-H), 7.64 (s, 1H, 3-Pyrazol-H), 8.26 (d, J = 7.3 Hz, 1H, -CO-NH-piperidin). -IR(KBr): ν = 3287 cm⁻¹; 2943; 2677; 2358; 1954; 1608(C=O); 1474; 1344; 1129; 1014; 911; 781; 674; 625.-MS(250°C): m/z (%) = 549 (5) [M⁺], 374 (26), 173 (31), 90 (100), 82 (46)

4.2.10 5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamide mit ungesättigtem Heterocyclus in der Seitenkette(10)

5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-N-(2-pyridin-2-yl-ethyl)-4-carboxamid Acetat (10a)

Aus 6g (15 mmol) **2**, weiße Kristalle (Ethylacetat), Schmp. 145°C, Ausb.: 0.16g (2%).-C₂₅H₂₂ClN₅O₅S (539.1) Ber. C 55.6 H 4.1 N 14.8 Gef. C 55.2H 4.2 N 15. ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 1.91 (s, 3H, CH₃-COO⁻), 3.07 (t, J = 6.4 Hz, 4H, CO-NH-CH₂-CH₂-), 7.39 (m, 9H, arom. 3-Ph-H, 5-Ph-H, 4-Ph-H, 3-Suph-H, 5-Suph-H, 2-Ph-H, 6-Ph-H, 2-Suph-H, 6-Suph-H), 7.73 (br.s, 2H, 3-Pyridin-H, 5-Pyridin-H), 7.95 (s, 1H, 3-Pyrazol-H), 8.19 (t, J = 5.4 Hz, 1H, -CO-NH-CH₂), 8.28 (br.s, 1H, 4-Pyridin-H), 8.74 (d, J = 5.2 Hz, 1H, 6-Pyridin-H). -IR(KBr): ν = 3277 cm⁻¹; 2815; 2338; 1627(C=O); 1530; 1454; 1337; 1250; 955; 880; 696.- MS(300°C): m/z (%) = 481(59) [M⁺], 360 (10), 306 (23), 186 (87), 106 (69), 93 (100), 77 (38), 30 (4)

5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-N-(3-imidazol-1-yl-propyl)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid (10b)

Aus 5g (12.5 mmol) **2**, hellgelb (Ethanol), Schmp. 138°C, Ausb.: 0.59g (10%).-C₂₂H₂₁ClN₆O₃S (484.9) Ber. C 54.5 H 4.4 N 17.3 Gef. C 54.5 H 4.6 N 17.2. ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 1.95 (quint, J = 6.3 Hz, 2H,-CH₂-CH₂-CH₂-NH-CO-), 3.11 (dt, J = 6 Hz, 2H, -CO-NH-CH₂-), 4.25(m, 2H, -CH₂-Imidazol), 7.20 (m, 7H, arom. 3-Ph-H, 5-Ph-H, 4-Ph-H,

3-Suph-H, 5-Suph-H, 2-Ph-H, 6-Ph-H), 7.37 (m, 2H, 2-Suph-H, 6-Suph-H), 7.44 (s, 1H, 5-Imidazol-H), 7.66 (s, 1H, 4-Imidazol-H), 7.71 (s, 1H, 3-Pyrazol-H), 8.31 (t, $J = 5.7$ Hz, 1H, austauschbar, -CO-NH-CH₂), 8.69 (s, 1H, 2-Imidazol-H). -**IR(KBr)**: $\nu = 3127$ cm⁻¹; 2868; 2596; 1638(C=O); 1527; 1452; 1341; 1162; 1087; 947; 757; 626. -**MS**(250 °C): m/z (%) = 483 (9) [M⁺], 333 (18), 309 (8), 186 (6), 158 (100), 77 (34)

5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-N-(3-pyrrolidinon-1-yl-propyl)-4-carboxamid (10c)

Aus 5.75g (14.4 mmol) **2**, weiße Kristalle (Dichlormethan), Schmp. 180 °C, Ausb.: 1.73g (22%). -C₂₃H₂₄ClN₅O₄S. NH₄Cl (553.1) Ber. C 49.8 H 4.9 N 15.2 Gef. C 50.1 H 5.2 N 15.4. **¹H-NMR** ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 1.53 (quint, $J = 7.3$ Hz, 2H, -CO-NH-CH₂-CH₂-CH₂), 1.93 (quint, $J = 7.5$ Hz, 2H, 4-Pyrrolidinon-H), 2.22 (t, $J = 8.1$ Hz, 2H, 3-Pyrrolidinon-H), 3 (dt, $J = 6.5$ Hz, 2H, -CO-NH-CH₂-), 3.22 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, -CH₂-Pyrrolidinon), 3.38 (t, $J = 7.9$ Hz, 2H, 5-Pyrrolidinon-H), 7 (s, 4H, NH₄⁺), 7.17 (m, 5H, arom. 3-Ph-H, 5-Ph-H, 4-Ph-H, 3-Suph-H, 5-Suph-H), 7.24 (-d", $J = 8.4$ Hz, 2H, 2-Ph-H, 6-Ph-H), 7.47 (-d", $J = 7.8$ Hz, 2H, 2-Suph-H, 6-Suph-H), 7.65 (s, 1H, 3-Pyrazol-H), 8.2 (t, $J = 5.8$ Hz, 1H, -CO-NH-CH₂). -**IR(KBr)**: $\nu = 3385$ cm⁻¹; 2957; 1654(C=O); 1470; 1394; 1292; 1088; 975; 901; 756; 658. - **MS**(250 °C): m/z (%) = 501 (17) [M⁺], 360 (14), 326 (11), 186 (100), 77 (39)

4.2.11 5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamide mit Morpholin-Partialstruktur(11)

5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-N-[(2-(morpholin-4-yl)-ethyl]-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid Dihydrat (11a)

Aus 4g (10 mmol) **2**, weiße Kristalle (Dichlormetan/Ethylacetat, 5 : 5), Schmp. 181 °C, Ausb.: 0.46g (9.5%). -C₂₂H₂₈ClN₅O₆S (525.14) Ber. C 50.3 H 5.3 N 13.3 Gef. C 50 H 5 N 13.1. **¹H-NMR**([D₆]DMSO): δ (ppm) = 3.18 (t, $J = 5.8$ Hz, 6H, -CH₂-CH₂-NH-CO, 2-Morpholin-H, 6-Morpholin-H), 4.01 (m, 6H, -CH₂-CH₂-NH-CO, 3-Morpholin-H, 5-Morpholin-H), 7.41 (m, 9H, arom. 3-Ph-H, 5-Ph-H, 4-Ph-H, 3-Suph-H, 5-Suph-H, 2-Ph-H, 6-Ph-H, 2-Suph-H, 6-Suph-H), 8.09 (s, 1H, 3-Pyrazol-H), 8.49 (t, $J = 5.5$ Hz, 1H, austauschbar -CO-NH-CH₂). -**IR(KBr)**: $\nu = 3268$ cm⁻¹; 2936; 2746; 2452; 2251; 1960; 1840; 1733;

1653(C=O); 1573; 1453; 1334; 1244; 1137; 1013; 893; 815; 695; 619.- **MS**(250 °C): m/z (%) = 489 (2) [M⁺], 360 (2), 186 (4), 112 (63), 100 (100)

5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-N-[(3-(morpholin-4-yl)-propyl)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid Sesquihydrat (11b)

Aus 4g (10 mmol) **2**, weiße Kristalle (Dichlormetan/Ethylacetat, 5 : 5), Schmp. 110°C, Ausb.: 0.58g (11.69%).-C₂₃H₂₉ClN₅O_{5.5}S (530.7) Ber. C 52 H 5.5 N 13.2 Gef. C 51.8 H 5.8 N 13 ¹H- **NMR** ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 1.75 (br.s, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-NH-CO), 2.72 (br.s, 6H, -CH₂-CH₂-CH₂-NH-CO, 2-Morpholin-H, 6-Morpholin-H), 3.19 (br.s, 2H, -CH₂-NH-CO) 3.73 (br.s, 4H, 3-Morpholin-H, 5-Morpholin-H), 7.15 (m, 5H, arom. 3-Ph-H, 5-Ph-H, 4-Ph-H, 2-Ph-H, 6-Ph-H, 3-Suph-H, 5-Suph-H), 7.21 („d“, J = 8.2 Hz, 2H, 2-Ph-H, 6-Ph-H), 7.39 („d“, J = 7.7 Hz, 2H, 2-Suph-H, 6-Suph-H), 7.68 (s, 1H, 3-Pyrazol-H), 8.32 (t, J = 5.5 Hz, 1H, austauschbar -CO-NH-CH₂).-**IR**(KBr): ν = 3429 cm⁻¹; 3061; 2936; 2469; 1632(C=O); 1429; 1450; 1247; 1087; 943; 864; 755; 697.-**MS**(270 °C): m/z (%) = 503 (4) [M⁺], 360 (6), 186 (35), 127 (50), 100 (100), 114 (13)

4.2.12 5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamide mit Alkohol-Partialstruktur(12)

5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-N-(3-hydroxypropylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid (12a)

Aus 4g (10 mmol) **2**, weiße Kristalle (Dichlormethan), Schmp. 178°C, Ausb.: 0.7g (16%).-C₁₉H₁₉ClN₄O₄S (434.7) Ber. C 52.5 H 4.4 N 12.8 Gef. C 52.6 H 4.7 N 12.8. ¹H-**NMR** ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 1.53 (m, J = 6.5 Hz, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-OH), 3.04 (dt, J = 6.7 Hz, 2H, -CO-NH-CH₂-), 3.42 (t, J = 6.3 Hz, 2H, -CH₂-CH₂-OH), 7.44 (m, 9H, arom. 3-Ph-H, 5-Ph-H, 4-Ph-H, 3-Suph-H, 5-Suph-H, 2-Ph-H, 6-Ph-H, 2-Suph-H, 6-Suph-H), 7.84 (t, J = 5.2 Hz, 1H, -CO-NH-CH₂), 7.99 (s, 1H, 3-Pyrazol-H), 10.45 (s, 1H, austauschbar, -SO₂-NH).-**IR**(KBr): ν = 3370 cm⁻¹; 3020; 2756; 1986; 1885; 1634(C=O); 1498; 1394; 1256; 1013; 950; 798; 669.- **MS**: m/z (%) = 434 (19) [M⁺], 359 (30), 259 (15), 228 (24), 186 (76), 184 (100), 158 (13), 111(17), 77 (78), 30 (19)

5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-N-(1,2-dihydroxypropyl)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid (12b)

Aus 2g (5 mmol) **2**, weiße Kristalle (Ethylacetat) Schmp. 172°C, Ausb.: 0.4g (20%).-
 $C_{19}H_{19}ClN_4O_5S$ (450.7) Ber. C 50.6 H 4.2 N 12.4 Gef. C 50.5 H 4.1 N 12.4. 1H -NMR
([D₆]DMSO): δ (ppm) = 2.93 (m, 2H, -CO-NH-CH₂-), 3.17 (m, 2H, -CH₂-OH), 3.47 [m,
1H, OH-CH₂-CH(OH)-CH₂-NH-CO-], 4.67 (br.s, 2H, OH-CH₂-CH(OH)-CH₂), 7.41 (m,
9H, arom. 3-Ph-H, 5-Ph-H, 4-Ph-H, 3-Suph-H, 5-Suph-H, 2-Ph-H, 6-Ph-H, 2-Suph-H, 6-
Suph-H), 7.85 (br.s, 1H, -CO-NH-CH₂), 8.02 (s, 1H, 3-Pyrazol-H), 10.60 (s, 1H,
austauschbar, -SO₂-NH-).-**IR(KBr)**: ν = 3406 cm⁻¹; 1640(C=O); 1499; 1391; 1255; 1041;
888; 758; 620.- **MS**(70°C): m/z (%) = 450 (11) [M⁺], 432 (16), 360 (60), 186 (100), 158
(23), 111 (16), 77 (66), 44 (16), 30 (68)

5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-N-[2-(2-hydroxyethoxy)-ethyl]-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid (12c)

Aus 3.5g (9 mmol) **2**, weiße Kristalle (SC Ø 5cm, Kieselgel, FM: Ethylacetat/mit NH₃
gesättigtes Ethanol 7 : 3) Schmp. 156°C, Ausb.: 0.52g (17%).- $C_{20}H_{21}ClN_4O_5S$ (464.1)
Ber. C 51.7 H 4.5 N 12.1 Gef. C 51.5 H 4.6 N 12. 1H -NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 3.14
(dt, J = 5.8 Hz, 2H, -CO-NH-CH₂-), 3.36 (t, J = 6 Hz, 2H, O-CH₂-CH₂-OH), 3.51 (t, J
= 5.2 Hz, 2H, O-CH₂-CH₂-NH), 3.55 (q, J = 5.1 Hz, 2H, O-CH₂-CH₂-OH), 7.40 (m, 9H,
arom. 3-Ph-H, 5-Ph-H, 4-Ph-H, 3-Suph-H, 5-Suph-H, 2-Ph-H, 6-Ph-H, 2-Suph-H, 6-Suph-
H), 7.92 (t, J = 5.8 Hz, 1H, austauschbar, -CO-NH-CH₂), 8.02 (s, 1H, 3-Pyrazol-H), 10.60
(s, 1H, austauschbar, -SO₂-NH-).-**IR(KBr)**: ν = 2933 cm⁻¹; 2360; 1911; 1622(C=O); 1498;
1393; 1283; 1127; 1014; 890; 767; 668.- **MS**(80°C): m/z (%) = 464 (9) [M⁺], 360 (55), 333
(21), 186 (25), 158 (100), 131(17), 111(16), 77(80), 44 (46), 30 (80)

5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-N-[2-(2-hydroxyethylamino)-ethyl]-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid (12d)

Aus 3g (7 mmol) **2**, weiße Kristalle (Ethylacetat), Schmp. 171°C, Ausb.: 0.5g (14%).-
 $C_{20}H_{22}ClN_5O_4S$ (463.8) Ber. C 51.8 H 4.7 N 15.1 Gef. C 51.7 H 4.7 N 15.1. 1H -NMR
([D₆]DMSO): δ (ppm) = 3.04 (q, J = 6.8 Hz, 4H, -CO-NH-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-
OH), 3.40 (dt, J = 5.8 Hz, 2H, -CO-NH-CH₂-), 3.64 (q, J = 4.5 Hz, 2H, -CH₂-OH), 5.17 (t,
 J = 6.8 Hz, 1H, -CH₂-OH, austauschbar), 7.12 (-d", J = 6 Hz, 2H, 3-Ph-H, 5-Ph-H), 7.14 (t,

1H, 4-Ph-H), 7.19 („d“, $J = 7.8$ Hz, 2H, 3-Suph-H, 5-Suph-H), 7.22 („d“, $J = 6.5$ Hz, 2H, 2-Ph-H, 6-Ph-H), 7.44 („d“, $J = 7.8$ Hz, 2H, 2-Suph-H, 6-Suph-H), 7.68 (s, 1H, 3-Pyrazol-H), 8.29 (t, $J = 5.8$ Hz, 1H, -CO-NH-CH₂)-. **IR(KBr)**: $\nu = 3372$ cm⁻¹; 2956; 2359; 1644(C=O); 1521; 1453; 1291; 1148; 1014; 906; 808; 693; 631.- **MS**: m/z (%) = 463 [M⁺], 333 (20), 186 (5), 158 (100), 130(18), 111 (26), 93 (22), 77 (59), 56 (55), 30 (18)

5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-N-[3-(2-hydroxyethylamino)-propyl]-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid (12e)

Aus 2g (5 mmol) **2**, weiße Kristalle (Ethylacetat), Schmp. 200°C, Ausb.: 1.51g (64%).- C₂₁H₂₄ClN₅O₄S (477.7) Ber. C 52.8 H 5 N 14.6 Gef. C 52.9 H 5.2 N 14.6. **¹H-NMR** ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 1.80 (m, $J = 6.8$ Hz, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-NH-), 3.01 (m, 4H, -CO-NH-CH₂-CH₂-CH₂-NH-CH₂-OH), 3.22 (dt, $J = 6$ Hz, 2H, -CO-NH-CH₂-), 3.65(q, $J = 5$ Hz, 2H, -CH₂-OH), 5.21 (t, $J = 6.8$ Hz, 1H, -CH₂-OH, austauschbar), 7.15 (m, 7H, arom. 3-Ph-H, 5-Ph-H, 2-Ph-H, 6-Ph-H-H, 4-Ph-H, 3-Suph-H, 5-Suph), 7.40 („d“, $J = 7.7$ Hz, 2H, 2-Suph-H, 6-Suph-H), 7.68 (s, 1H, 3-Pyrazol-H), 8.41 (t, $J = 5.7$ Hz, 1H, -CO-NH-CH₂)-. **IR(KBr)**: $\nu = 3388$ cm⁻¹; 2843; 1731; 1624(C=O); 1496; 1379; 1148; 1014; 946; 826; 693; 616.- **MS**(130°C): m/z (%) = 477 (3) [M⁺], 446 (19), 360 (22), 333 (19), 272 (4), 186 (23), 158 (100), 131 (19), 44 (63), 30 (24)

4.2.13 5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamide mit Ether-Partialstruktur(13)

5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-N-(2-methoxyethyl)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid Semihydrat (13a)

Aus 4g (10 mmol) **2**, braune Kristalle, Schmp. 177°C, Ausb.: 2.68g (61.2%).-C₁₉H₂₀ClN₄O_{4.5}S (443.7) Ber. C 51.4 H 4.5 N 12.6 Gef. C 51.3 H 4.3 N 12.3. **¹H-NMR** ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 3.13 (t, $J = 5.7$ Hz, 2H, -CH₂-CH₂-NH-CO-), 3.27 (s, 3H, OCH₃), 3.29 (dt, $J = 5.9$ Hz, 2H, -CO-NH-CH₂-), 7.40 (m, 9H, arom. 3-Ph-H, 5-Ph-H, 4-Ph-H, 3-Suph-H, 5-Suph-H, 2-Ph-H, 6-Ph-H, 2-Suph-H, 6-Suph-H), 7.93 (t, $J = 5.5$ Hz, 1H, austauschbar, -CO-NH-CH₂), 8.02 (s, 1H, 3-Pyrazol-H)-. **IR(KBr)**: $\nu = 3379$ cm⁻¹; 2932; 2760; 1952; 1636(C=O); 1500; 1390; 1260; 1120; 968; 829; 662.- **MS**(150°C): m/z (%) = 433 (14) [M⁺], 360 (49), 229 (16), 184 (100), 158 (100), 77 (30)

5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-N-(3-methoxypropyl)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid
(13b)

Aus 4.84g (12 mmol) **2**, hellbraune Kristalle, Schmp. 150°C, Ausb.: 3.42g (63.8%).-
C₂₀H₂₁ClN₄O₄S (448.1) Ber. C 53.5 H 4.7 N 12.5 Gef. C 53.2 H 4.9 N 12.3. ¹H-NMR
([D₆]DMSO): δ (ppm) = 1.59 (quint, J = 6.6, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-NH-CO-), 3.02 (dt, J =
6.5 Hz, 2H, -CO-NH-CH₂-), 3.24 (s, 3H, OCH₃), 7.39 (m, 9H, arom. 3-Ph-H, 5-Ph-H, 4-
Ph-H, 3-Suph-H, 5-Suph-H, 2-Ph-H, 6-Ph-H, 2-Suph-H, 6-Suph-H), 7.86 (t, J = 5.5 Hz, 1H,
austauschbar, -CO-NH-CH₂), 7.99 (s, 1H, 3-Pyrazol-H). -IR(KBr): ν = 3019 cm⁻¹; 2930;
2754; 1839; 1626(C=O); 1499; 1388; 1248; 1092; 895; 693.-MS(140°C): m/z (%) = 448 (6)
[M⁺], 359 (26), 230 (17), 184 (100), 158 (100), 77(27)

5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-N-(3-ethoxypropyl)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid
(13c)

Aus 3.17g (8 mmol) **2**, weiße Kristalle (Dichlormethan / Etylacetat / mit NH₃ gesättigtes
Methanol 8 : 1 : 1), Schmp. 161°C, Ausb.: 0.12g (3.3%).-C₂₁H₂₃ClN₄O₄S (462.1) Ber. C
54.5 H 5 N 12.1 Gef. C 54.1 H 5.2 N 12.5. ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 1.11 (t, J =
6.9 Hz, 3H, CH₃-CH₂-O-), 1.58 (quint, J = 6.7 Hz, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-NH-CO-), 3.03
(dt, J = 6.5 Hz, 2H, -CO-NH-CH₂-), 3.38-3.44 (m, 4H, CH₃-CH₂-O-CH₂-), 7.43 (m, 9H,
arom. 3-Ph-H, 5-Ph-H, 4-Ph-H, 3-Suph-H, 5-Suph-H, 2-Ph-H, 6-Ph-H, 2-Suph-H, 6-Suph-
H), 7.88 (br.s, 1H, -CO-NH-CH₂), 7.97 (s, 1H, 3-Pyrazol-H). -IR(KBr): ν = 3433 cm⁻¹;
3169; 2803; 1616(C=O); 1475; 1322; 1159; 1017; 919; 785; 653.-MS(150°C): m/z (%) =
462 (26) [M⁺], 360 (55), 300 (6), 186 (100), 77 (58)

5-(4-Chlorphenylsulfonylamino)-N-(3-isopropoxypropyl)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid
(13d)

Aus 0.2g (0.4 mmol) **2**, weiße Kristalle (Ethanol), Schmp. 164°C, Ausb.: 0.1g (45%).-
C₂₂H₂₅ClN₄O₄S (476.8) Ber. C 55.4 H 5.2 N 11.7 Gef. C 55.1 H 5.4 N 11.3. ¹H-NMR
([D₆]DMSO): δ (ppm) = 1.09 (d, J = 6 Hz, 6H, (CH₃)₂-CH-), 1.57 (m, J = 6.9 Hz, 2H -
CH₂-CH₂-CH₂-), 3.02 (q, J = 6.9 Hz, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-NH-CO), 3.40 (dt, J = 6.3
Hz, 2H, -CH₂-NH-CO-), 3.60 (m, 1H, (CH₃)₂-CH, verdeckt unter H₂O, nach D₂O-
Austausch sichtbar), 7.43 (m, 9H, arom. 3-Ph-H, 5-Ph-H, 4-Ph-H, 3-Suph-H, 5-Suph-H, 2-
Ph-H, 6-Ph-H, 2-Suph-H, 6-Suph-H), 7.83 (s, 1H, 3-Pyrazol-H), 7.96 (br.s, 1H, austauschbar,

-CO-NH-CH₂), 10.16 (br.s,1H, austauschbar, -SO₂-NH-).-IR(KBr): $\nu = 2970 \text{ cm}^{-1}$; 2791; 1631(C=O); 1499; 1389; 1248; 1090; 949; 756; 618.-MS(250 ° C): m/z (%) = 476 (25) [M⁺], 366 (26), 136 (100)

4.2.14 1-Phenyl-5-phenylsulfonylamino-1H-pyrazol-4-carbonsäureethylester (14)

Allgemeine Arbeitsvorschrift^[41,42]

20 mmol der Substanz **1** wird in 50 ml frisch destillierten getrockneten Pyridin aufgelöst. Unter Rühren wird Portionsweise 20mmol (7.42g) von Benzolsulfonsäurechlorid zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf 100°C erwärmt und 72 Stunden gehalten. Der Verlauf der Reaktion wird mittels DC (Ethanol/ Ethylacetat 5:5) kontrolliert. Das Reaktionsgemisch wird auf kaltem Wasser gegeben. Der pH-Wert wird mit 20 %iger Salzsäure zwischen 1-2 eingestellt. Der Niederschlag wird abfiltriert mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert.

1-phenyl -5-Phenylsulfonylamino-1H-pyrazol-4-carbonsäureethylester (14)

Aus 5g (20 mmol) **1**, braune Kristalle (Ethanol), Schmp. 115 ° C, Ausb.: 6.85g (84.6%).- C₁₈H₁₇N₃O₄S (371.1) Ber. C 58.2 H 4.2 N 11.2, Gef. C 58.2 H 4.2 N 11.3. ¹H-NMR

([D₆]DMSO): δ (ppm) = 1.14(t, $J = 7.1\text{Hz}$, 3H, O-CH₂-CH₃), 3.92 (q, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 2H, O-CH₂-CH₃), 7.41 (m,9H, arom., 2-Ph-H, 3-Ph-H, 4-Ph-H, 5-Ph-H, 6-Ph-H, 2-Su-H, 3-Su-H, 5-Su-H, 6-Su-H), 7.55 (t, $J = 7.3\text{Hz}$, 1H, 4-Su-H), 7,05 (s, 1H, 4-Pyrazol-H)-IR(KBr): $\nu = 3100 \text{ cm}^{-1}$; 2936, 1981; 1714(C=O); 1583; 1476; 1368; 1226; 1084; 901;755; 653.

4.2.15 1-Phenyl -5-phenylsulfonylamino-1H-pyrazol-4-carboxamide mit Ether-Partialstruktur (15)

4g von der Substanz **14** wird in 10-15 ml 3-Methoxypropylamin suspendiert, und bei 80°C in einen Zeitraum von drei Tagen unter Rühren erhitzt.

Der Reaktionsverlauf wird mittels Dünnschichtchromatographie [Fließmittel:CH₂Cl₂/Ethylacetat/mit NH₃ gesättigtes Methanol im Verhältnis 5 : 3 : 2 (V/V)] kontrolliert.

Nach dem Ende der Reaktion wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt, in Dichlormethan gelöst und mit Wasser ausgeschüttelt.

Die Wasserphase wurde mit 20% iger Salzsäure auf pH = 1-2 eingestellt. Das Produkt fiel in Wasserphase aus. Die gebildeten Kristalle wurden abgesaugt.

N-(3-Methoxypropyl)-1-phenyl-5-phenylsulfonylamino-1H-pyrazol-4-carboxamid (**15**)

Aus 4g (10 mmol) **14**, braune Kristalle, Schmp. 137°C, Ausb.: 1.54g (37.2%).-
C₂₀H₂₂N₄O₄S (414.1) Ber. C 58 H 5.4 N 13.5 Gef. C 58 H 5.4 N 13.4. ¹H-NMR
([D₆]DMSO): δ (ppm) = 1.58 (quint, J = 6.6, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-NH-CO-), 3 (dt, J =
6.6, 2H, -CO-NH-CH₂), 7.39 (m, 10H, 2-Ph-H, 3-Ph-H, 4-Ph-H, 5-Ph-H, 6-Ph-H, 2-Su-H,
3-Su-H, 4-Su-H, 5-Su-H, 6-Su-H), 7.78 (t, 1H, -CO-NH-CH₂), 7.97 (s, 1H, 3-Pyrazol-H).-
IR(KBr): ν = 3395cm⁻¹; 2927; 2767; 1957; 1637(C=O); 1539; 1389; 1259; 1107; 1024;
965; 758; 686.- **MS**: m/z (%) = 414 (57) [M⁺], 326 (65), 186 (100), 77 (78)

4.2.16 5-(3,4-Dichlorphenylsulfonylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureethylester(**16**)

Allgemeine Arbeitsvorschrift^[41,42]

20 mmol der Substanz **1** wird in 50 ml frisch destillierten getrockneten Pyridin aufgelöst. Unter Rühren wird Portionsweise 20mmol (8.78g) von 3,4-Dichlorbenzolsulfonsäurechlorid zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf 100°C erwärmt und 72 Stunden gehalten. Der Verlauf der Reaktion wird mittels DC (Ethanol/ Ethylacetat 5:5) kontrolliert. Das Reaktionsgemisch wird auf kaltem Wasser gegeben. Der pH-Wert wird mit 20 %iger Salzsäure zwischen 1-2 eingestellt. Der Niederschlag wird abfiltriert mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert.

5-(3,4-Dichlorphenylsulfonylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureethylester (**16**)

Aus 5g (20 mmol) **1**, braune Kristalle (Ethanol), Schmp. 160 °C, Ausb.: 7g (73.4%).-
C₁₈H₁₅Cl₂N₃O₄S (439) Ber. C 49.1 H 3.4 N 9.5 Gef. C 49.4 H 3.7 N 9.6. ¹H-NMR
([D₆]DMSO): δ (ppm) = 1.22 (t, J = 7.1 Hz, 3H, O-CH₂-CH₃), 4,08 (q, J = 7,1 Hz, 2H, O-
CH₂-CH₃), 7.38 (m, 6H, 3-Ph-H, 5-Ph-H, 2-Ph-H, 6-Ph-H, 4-Ph-H, 5-3,4-Suph-H), 7.48 (s,
1H, 2-3,4-Suph-H), 7.64 („d“, J = 8.4, 1H, 6-3,4-Suph-H), 8.08 (s, 1H, 3-Pyrazol-H).-
IR(KBr): ν = 3086cm⁻¹; 2903; 2757; 2336; 1716(C=O); 1501; 1393; 1291; 1140; 1085;

968; 841; 708; 694.- **MS** (130 °C): m/z (%) = 439 (19) [M⁺], 395 (23), 230 (21), 193 (45), 184 (100), 145 (14), 77 (34)

4.2.17 5-(3,4-Dichlorphenylsulfonylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamide mit Ether-Partialstruktur(17)

4g von der Substanz **16** wird in 10-15 ml desgewünscht Amin suspendiert, und bei 80°C in einen Zeitraum von drei Tagen unter Rühren erhitzt.

Der Reaktionsverlauf wird mittels Dünnschichtchromatographie [Fließmittel: CH₂Cl₂/Ethylacetat/mit NH₃ gesättigtes Methanol im Verhältnis 5 : 3 : 2 (V/V)] kontrolliert.

Nach dem Ende der Reaktion wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt, in Dichlormethan gelöst und mit Wasser ausgeschüttelt.

Die Wasserphase wurde mit 20% iger Salzsäure auf pH = 1-2 eingestellt. Das Produkt fiel in Wasserphase aus. Die gebildeten Kristalle wurden abgesaugt.

5-(3,4-Dichlorphenylsulfonylamino)-N-(2-methoxyethyl)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid (17a)

Aus 4g (10 mmol) **16**, beige Kristalle, Schmp. 156°C, Ausb.: 2.53g (59.4%).- C₁₉H₁₈Cl₂N₄O₄ S (468) Ber. C 48.6 H 3.9 N 11.9 Gef. C 48.6 H 4.3 N 11.9. **¹H-NMR** ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 3.17 (t, 2H, J = 5.8, 2H, -CO-NH-CH₂-CH₂-), 3.27 (s, 3H, OCH₃), 3.31 (dt, J = 5.2 Hz, 2H, -CO-NH-CH₂-), 7.57 (m, 8H, arom. 3-Ph-H, 5-Ph-H, 4-Ph-H, 3-3,4-Suph-H, 5-3,4-Suph-H, 2-Ph-H, 6-Ph-H, 2-3,4-Suph-H 6-3,4-Suph-H), 8.06 (m, 2H, austauschbar -CO-NH-CH₂, 3-Pyrazol-H).-**IR(KBr)**: ν = 3067cm⁻¹; 2891; 2827; 2339; 1896; 1631(C=O); 1542; 1453; 1343; 1244; 1139; 1099; 908; 821; 677; 606.- **MS** (270 °C): m/z (%) = 482 (23) [M⁺], 394 (28), 186 (100), 184 (52), 77 (45), 30(7)

5-(3,4-Dichlorphenylsulfonylamino)-N-(3-methoxypropyl)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid (17b)

Aus 4g (10 mmol) **16**, beige Kristalle, Schmp. 150°C, Ausb.: 1.70g (38.6%).-C₂₀H₂₀Cl₂N₄O₄S (482.1) Ber. C 49.7 H 4.2 N 11.6 Gef. C 49.9 H 4.6 N 11.6. **¹H-NMR** ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 1.61 (quint, J = 6.6, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-NH-CO-), 3.04 (dt, J = 6.7 Hz, 2H, -CO-NH-CH₂-), 3.24 (s, 3H, OCH₃), 7.57 (m, 8H, arom. 3-Ph-H, 5-Ph-H, 4-Ph-H, 3-3,4Suph-H, 5-3,4-Suph-H, 2-Ph-H, 6-Ph-H, 2-3,4-Suph-H 6-3,4-Suph-H), 7.98 (t, J

= 5.6, 1H, austauschbar -CO-NH-CH₂)-. **IR(KBr)**: $\nu = 3082\text{cm}^{-1}$; 2873; 2338; 1632(C=O); 1538; 1390; 1298; 1170; 1099; 905; 710; 623.- **MS** (270 °C): m/z (%) = 482 (23) [M⁺], 394 (28), 186 (100), 184 (52), 77 (45), 30 (7)

5-(3,4-Dichlorphenylsulfonylamino)- N-(3-ethoxypropyl)- 1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid (17c)

Aus 4g (10 mmol) **16**, braune Kristalle, Schmp. 150°C, Ausb.: 3.52g (77.9%).-C₂₁H₂₂Cl₂N₄O₄ S (496.1) Ber. C 50.7 H 4.5 N 11.3 Gef. C 50.4 H 4.9 N 11.1. **¹H-NMR** ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 1.12 (t, $J = 7$ Hz, 3H, CH₃-CH₂-O-), 1.60 (quint, $J = 6.7$ Hz, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-NH-CO-), 3.04 (dt, $J = 6.5$ Hz, 2H, -CO-NH-CH₂-), 7.55 (m, 8H, 3-Ph-H, 5-Ph-H, 2-Ph-H, 6-Ph-H, 4-Ph-H, 3-3,4-Suph-H, 5-3,4-Suph-H, 2-3,4-Suph-H, 6-3,4-Suph-H), 7.97 (t, $J = 5.3$ Hz, 1H, austauschbar -CO-NH-CH₂), 8.02 (s, 1H, 3-Pyrazol-H).- **IR(KBr)**: $\nu = 3062\text{cm}^{-1}$; 2868; 1632(C=O); 1500; 1376; 1252; 1101; 908; 761.- **MS** : m/z (%) = 498 (9) [M⁺], 467 (9), 394 (26), 186(49), 184 (100), 111(25), 77 (34)

4.2.18 5-Benzoylamino-1-phenyl-1H-pyrazol-4- carboxamide mit Ether-Partialstruktur (19)

4g von der Substanz **18** wird in 10-15 ml des gewünschten Amin suspendiert, und bei 80°C in einen Zeitraum von drei Tagen unter Rühren erhitzt.

Der Reaktionsverlauf wird mittels Dünnschichtchromatographie [Fließmittel:CH₂Cl₂/Ethylacetat/mit NH₃ gesättigtes Methanol im Verhältnis 5 : 3 : 2 (V/V)] kontrolliert.

Nach dem Ende der Reaktion wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt, in Dichlormethan gelöst und mit Wasser ausgeschüttelt.

Die Wasserphase wurde mit 20% iger Salzsäure auf pH = 1-2 eingestellt. Das Produkt fiel in Wasserphase aus. Die gebildeten Kristalle wurden abgesaugt.

5-Benzoylamino-N-(2-methoxyethyl)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid (19a)

Aus 3g (10 mmol) **18**, hellbraune Kristalle, Schmp. 190 °C, Ausb.: 2.4g (53.3%).-C₂₀H₂₀N₄O₃ (364.2) Ber. C 65.9 H 5.5 N 15.4 Gef. C 66.1 H 5.4 N 15.7. **¹H-NMR** ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 3.21 (s, 3H, OCH₃), 3.37 (m, 4H, -CO-NH-CH₂-CH₂-), 7.37 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H, 4-Ph-H), 7.47 („d“, $J = 7.9$ Hz, 2H, 3-Ph-H, 5-Ph-H), 7.53 (m, 4H, 2-Ph-H,

6-Ph-H, 3-Be-H, 5-Be-H), 7.61 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, 4-Be-H), 7.87 („d“, $J = 7.5$, 2H, 2-Be-H, 6-Be-H), 8.13 (t, $J = 4.9$ Hz, 1H, -CO-NH-CH₂, austauschbar), 8.22 (s, 1H, 3-Pyrazol-H).-
IR(KBr): $\nu = 3067\text{cm}^{-1}$; 2890; 2767; 1957; 1631(C=O); 1503; 1352; 1154; 1024; 868; 658
.- **MS** (150 °C): m/z (%) = 364 (8) [M⁺], 306 (12), 290 (60), 105 (100), 77 (41)

5-Benzoylamino-N-(3-methoxypropyl)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid (19b)

Aus 3g (10 mmol) **18**, weiße Kristalle, Schmp. 168 °C, Ausb.: 2.8g (62.4%).-C₂₁H₂₂N₄O₃
(378.2) Ber. C 66.8 H 5.6 N 14.8 Gef. C 66.8 H 5.9 N 15. **¹H-NMR** ([D₆]DMSO): δ (ppm)
= 1.69 (quint, $J = 6.6$, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-NH-CO-), 3.19 (s, 3H, OCH₃), 3.22 (dt, $J =$
6.6, 2H, -CO-NH-CH₂), 7.37 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H, 4-Ph-H), 7.51(m, 6H, 3-Ph-H, 5-Ph-H, 2-
Ph-H, 6-Ph-H, 3-Be-H, 5-Be-H), 7.60 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H, 4-Be-H), 7.90 („d“, $J = 7.4$, 2H, 2-
Be-H, 6-Be-H), 8.09 (t, $J = 5.6$ Hz, 1H, -CO-NH-CH₂, austauschbar), 8.19 (s, 1H, 3-
Pyrazol-H).-**IR(KBr):** $\nu = 3067\text{cm}^{-1}$; 2830; 2767; 1967; 1629(C=O); 1541; 1399; 1188;
1073; 1001; 876; 762; 695.- **MS** (150 °C): m/z (%) = 378 (14) [M⁺], 363 (16), 320 (12), 290
(41), 186 (12), 105 (100), 77 (41)

4.2.19 5-(4-Chlorbenzoylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureethylester (20)

Arbeitsvorschrift nach Organikum^[50]

20 mmol der Substanz **1** wird in 50 ml getrockneten Dioxan aufgelöst. Unter Rühren wird tropfenweise eine Lösung von 20mmol (7.38g) der 4-Chlorbenzolcarbonsäurechlorid zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf 80°C erwärmt und 72 Stunden gehalten. Der Verlauf der Reaktion wird mittels DC (Ethanol/ Ethylacetat 5:5) kontrolliert. Das Reaktionsgemisch wird auf kaltem Wasser gegeben. Der pH-Wert wird mit 20 %iger Salzsäure zwischen 1-2 eingestellt. Der Niederschlag wird abfiltriert mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert.

5-(4-Chlorbenzoylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureethylester (20)

Aus 4g (20 mmol) **1**, weiße Kristalle (Ethanol), Schmp. 118°C, Ausb.: 6.83g (85.2%).-
C₁₉H₁₆Cl N₃O₃ (369.1) Ber. C 61.7 H 4.4 N 11.4 Gef. C 62.1 H 4.8 N 11.8. **¹H-NMR**
([D₆]DMSO): δ (ppm) = 1.13 (t, $J = 7$ Hz, 3H, O-CH₂-CH₃), 4.17 (q, $J = 7$ Hz, 2H, O-
CH₂-CH₃), 7.43 (t, $J = 7$ Hz, 1H, 4-Ph-H), 7.52 (m, $J = 7.4$ Hz, 4H, 3-Ph-H, 5-Ph-H, 2-
Ph-H, 6-Ph-H), 7.62 („d“, $J = 8.4$ Hz, 2H, 3-Bezy-H, 5-Bezy-H), 7.90 („d“, $J = 8.1$ Hz, 2H,

2-Bezy-H, 6-Bezy-H), 8.18 (s, 1H, 3-Pyrazol-H)).-**IR(KBr)**: $\nu = 3427\text{cm}^{-1}$; 2988; 2674; 2095; 1687(C=O); 1424; 1288; 1125; 931; 764; 627.- **MS** (180 °C): m/z (%) = 369 (15) [M^+], 139 (100), 111 (14), 77 (4)

4.2.20 5-(4-Chlorbenzoylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-4- carboxamide mit Ether-Partialstruktur(21)

4g von der Substanz **20** wird in 10-15 ml des gewünschten Amin suspendiert, und bei 80°C in einen Zeitraum von drei Tagen unter Rühren erhitzt.

Der Reaktionsverlauf wird mittels Dünnschichtchromatographie [Fließmittel:CH₂Cl₂/Ethylacetat/mit NH₃ gesättigtes Methanol im Verhältnis 5 : 3 : 2 (V/V)] kontrolliert.

Nach dem Ende der Reaktion wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt, in Dichlormethan gelöst und mit Wasser ausgeschüttelt.

Die Wasserphase wurde mit 20% iger Salzsäure auf pH = 1-2 eingestellt. Das Produkt fiel in Wasserphase aus. Die gebildeten Kristalle wurden abgesaugt.

5-(4-Chlorbenzoylamino)-N-(2-methoxyethyl)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid (21a)

Aus 4g (10 mmol) **20**, beige Kristalle, Schmp. 170 °C, Ausb.: 2.73g (63.5%).-C₂₀H₁₉ClN₄O₃ (398.1) C 60.2 H 4.8 N 14.1 Gef. C 60.4 H 4.8 N 14.3. **¹H-NMR** ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 3.09 (s, 3H, OCH₃), 3.25 (m, 4H, -CH₂-CH₂-NH-CO-), 7.25 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H, 4-Ph-H), 7.33 („d“, $J = 7.6$ Hz, 2H, 3-Ph-H, 5-Ph-H), 7.39 („d“, $J = 7.6$ Hz, 2H, 2-Ph-H, 6-Ph-H), 7.47 („d“, $J = 8.4$ Hz, 2H, 3-Bezy-H, 5-Bezy-H), 7.75 („d“, $J = 8.2$ Hz, 2H, 2-Bezy-H, 6-Bezy-H), 8.03 (t, $J = 5.2$ Hz, 1H, austauschbar -CO-NH-CH₂), 8.09 (s, 1H, 3-Pyrazol-H)).-**IR(KBr)**: $\nu = 3098\text{cm}^{-1}$; 2933; 1974; 1636(C=O); 1538; 1402; 1273; 1119; 1014; 859; 761; 694.- **MS** (160 °C): m/z (%) = 398 (11) [M^+], 324 (73),139(100), 111 (24), 77 (13), 30(8)

5-(4-Chlorbenzoylamino)-N-(3-methoxypropyl)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid (21b)

Aus 4g (10 mmol) **20**, beige Kristalle, Schmp. 155°C, Ausb.: 3.23g (72.4%).-C₂₁H₂₁ClN₄O₃ (412.1) Ber. C 61.1 H 5.1 N 13.6 Gef. C 61.5 H 5.2 N 13.8. **¹H-NMR** ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 1.69 (quint, $J = 6.7$ Hz, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-NH-CO-), 3.20 (s, 3H, OCH₃), 3.27 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H, -CO-NH-CH₂- nach D₂O-Austausch), 7.37 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H, 4-Ph-H), 7.47 („d“, $J = 7.8$ Hz, 2H, 3-Ph-H, 5-Ph-H), 7.54 („d“, $J = 7.8$ Hz, 2H, 2-Ph-H, 6-Ph-H),

7.60 (·d", $J = 8.4$ Hz, 2H, 3-Bezy-H, 5-Bezy-H), 7.90 (·d", $J = 8.2$ Hz, 2H, 2-Bezy-H, 6-Bezy-H), 8.12 (t, $J = 5.5$ Hz, 1H, austauschbar -CO-NH-CH₂), 8.20 (s, 1H, 3-Pyrazol-H).-
IR(KBr): $\nu = 3095\text{cm}^{-1}$; 2873; 1916; 1631(C=O); 1539; 1397; 1188; 1014; 907; 846; 755; 662.- **MS** (160 °C): m/z (%) = 412 (12) [M⁺], 397 (15), 354 (12), 324 (47), 186 (18), 139 (100), 111 (25), 77 (8), 30 (9)

5-(4-Chlorbenzoylamino)-N-(3-ethoxypropyl)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid (21c)

Aus 4g (10 mmol) **20**, weiÙe Kristalle, Schmp. 145 °C, Ausb.: 3.17g (68.7%).-C₂₂H₂₃ClN₄O₃ (426.2) Ber. C 61.9 H 5.4 N 13.1 Gef. C 61.9 H 5.4 N 13.4. **¹H-NMR** ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 1.07 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, CH₃-CH₂-O-), 1.68 (quint, $J = 6.7$ Hz, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-NH-CO-), 3.23 (dt, $J = 6.6$ Hz, 2H, -CO-NH-CH₂-), 7.38 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, 4-Ph-H), 7.47 (m, $J = 7.5$ Hz, 2H, 3-Ph-H, 5-Ph-H), 7.52 (·d", $J = 7.7$ Hz, 2H, 2-Ph-H, 6-Ph-H), 7.58 (m, 2H, 3-Bezy-H, 5-Bezy-H), 7.90 (·d", $J = 8.1$ Hz, 2H, 2-Bezy-H, 6-Bezy-H), 8.12 (t, $J = 5.6$ Hz, 1H, -CO-NH-CH₂), 8.20 (s, 1H, 3-Pyrazol-H).-**IR(KBr):** $\nu = 3074\text{cm}^{-1}$; 2869; 2359; 1630(C=O); 1501; 1274; 1100; 907; 691.- **MS**(240 °C): m/z (%) = 426 (7) [M⁺], 397 (24), 324 (60), 186 (18), 139(100), 111 (24), 30 (10)

4.2.21 5-(2,4-Dichlorbenzoylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureethylester (22)

Arbeitsvorschrift nach Organikum^[50]

20 mmol der Substanz **1** wird in 50 ml getrockneten Dioxan aufgelöst. Unter Röhren wird tropfenweise eine Lösung von 20mmol (7.38g) der 2,4-Dichlorbenzolcarbonsäurechlorid zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf 80 °C erwärmt und 72 Stunden gehalten. Der Verlauf der Reaktion wird mittels DC (Ethanol/ Ethylacetat 5:5) kontrolliert. Das Reaktionsgemisch wird auf kaltem Wasser gegeben. Der pH-Wert wird mit 20 %iger Salzsäure zwischen 1-2 eingestellt. Der Niederschlag wird abfiltriert mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert.

5-(2,4-Dichlorbenzoylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureethylester (22)

Aus 5g (20 mmol) **1**, braune Kristalle (Ethanol), Schmp. 125 °C, Ausb.: 7g (86.8%).-C₁₉H₁₅Cl₂N₃O₃ (403.1) Ber. C 56.5 H 3.7 N 10.4 Gef. C 56.9 H 4.1 N 10.9. **¹H-NMR** ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 1.28 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H, O-CH₂-CH₃), 4,27 (q, $J = 7,1$ Hz, 2H, O-

CH_2-CH_3), 7.59 (m, 8H, arom., 3-ph-H, 5-ph-H, 4-ph-H, 2-ph-H, 6-ph-H, 3-2,4-Bezy-H, 5-2,4-Bezy-H, 6-2,4-Bezy-H), 8.18 (s, 1H, 3-Pyrazol-H)-**IR(KBr)**: $\nu = 3082\text{cm}^{-1}$; 2337; 1710(C=O); 1500; 1377; 1235; 1104; 1016; 867; 764; 669.-**MS** (180 °C): m/z (%) = 403 (19) [M^+], 368 (3), 358 (2), 173 (100)

4.2.22 5-(2,4-Dichlorbenzoylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamide mit Etherpartialstruktur (23)

4g von der Substanz **22** wird in 10-15 ml des gewünschten Amin suspendiert, und bei 80°C in einen Zeitraum von drei Tagen unter Rühren erhitzt.

Der Reaktionsverlauf wird mittels Dünnschichtchromatographie [Fließmittel: CH_2Cl_2 /Ethylacetat/mit NH_3 gesättigtes Methanol im Verhältnis 5 : 3 : 2 (V/V)] kontrolliert.

Nach dem Ende der Reaktion wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt, in Dichlormethan gelöst und mit Wasser ausgeschüttelt.

Die Wasserphase wurde mit 20% iger Salzsäure auf pH = 1-2 eingestellt. Das Produkt fiel in Wasserphase aus. Die gebildeten Kristalle wurden abgesaugt.

5-(2,4-Dichlorbenzoylamino)-N-(2-methoxyethyl)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid (**23a**)

Aus 4g (10 mmol) **22**, braune Kristalle, Schmp. 160°C, Ausb.: 2.45g (57.1%).- $C_{20}H_{18}Cl_2N_4O$ (432.1) Ber. C 55.4 H 4.2 N 12.9 Gef. C 55.3 H 4.3 N 12.9. **¹H-NMR** ($[D_6]$ DMSO): δ (ppm) = 3.27 (s, 3H, OCH_3), 3.41 (m, 4H, $-CO-NH-CH_2-CH_2-$), 7.65 (m, 8H, arom. 3-Ph-H, 5-Ph-H, 4-Ph-H, 3-2,4-Bezy-H, 5-2,4-Bezy-H, 2-Ph-H, 6-Ph-H, 6-2,4-Bezy-H), 8.23 (br.s, 1H, austauschbar $-CO-NH-CH_2$), 8.26 (s, 1H, 3-Pyrazol-H).-**IR(KBr)**: $\nu = 3091\text{cm}^{-1}$; 2897; 1634(C=O); 1501; 1379; 1197; 1021; 868; 694.- **MS**(210 °C): m/z (%) = 432 (2) [M^+], 403 (18), 358 (20), 179 (100), 144 (12), 30 (0.8)

5-(2,4-Dichlorbenzoylamino)-N-(3-methoxypropyl)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid (**23b**)

Aus 4g (10 mmol) **22**, hellbraune Kristalle, Schmp. 183°C, Ausb.: 1.73g (39.1%).- $C_{21}H_{20}Cl_2N_4O_3$ (446.1) Ber. C 56.4 H 4.5 N 12.5 Gef. C 56.1 H 4.9 N 12.3. **¹H-NMR** ($[D_6]$ DMSO):

δ (ppm) = 1.73 (quint, $J = 6.4$, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-$), 3.23 (s, 3H, OCH_3), 3.27 (dt, $J = 6.4$ Hz, 2H, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 7.56 (m, 8H, arom. 3-Ph-H, 5-Ph-H, 4-Ph-H, 3-2,4-Bezy-H, 5-2,4-Bezy-H, 2-Ph-H, 6-Ph-H, 6-2,4-Bezy-H), 8.21 (br.s, 1H, austauschbar $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2$, wird von 3-Pyrazol-H überlagert).-**IR(KBr)**: $\nu = 3092 \text{ cm}^{-1}$; 2831; 1628(C=O); 1501; 1377; 1192; 1049; 866; 693.- **MS**(330 °C): m/z (%) = 446 (7) [M^+], 431 (13), 388 (11), 358 (57), 186 (29), 173 (100), 145 (15), 30 (8)

5-(2,4-Dichlorbenzoylamino)-N-(3-ethoxypropyl)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid

Semihydrat (23c)

Aus 4g (10 mmol) **22**, braune Kristalle, Schmp. 171 °C, Ausb.: 3.2g (69.6%).- $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_{3.5}$ (469.1) Ber. C 56.3 H 4.9 N 12.1 Gef. C 56 H 5.3 N 11.8. **$^1\text{H-NMR}$** ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ (ppm) = 1.11(t, $J = 6.9$ Hz, 3H, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-$), 1.74 (m, $J = 6.7$, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-$), 3.28 (dt, $J = 6.5$ Hz, 2H, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 3.41 (m, 4H, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$), 7.51-7.72 (m, 8H, arom. 2-Ph-H, 3-Ph-H, 4-Ph-H, 5-Ph-H, 6-Ph-H, 3-2,4-Bezy-H, 5-2,4-Bezy-H, 6-2,4-Bezy-H), 8.18 (t, $J = 5.6$ Hz, 1H, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2$).-**IR(KBr)**: $\nu = 3427 \text{ cm}^{-1}$; 2933; 1627(C=O); 1501; 1378; 1229; 1050; 867; 694.- **MS**(240 °C): m/z (%) = 460 (5) [M^+], 431 (24), 358 (74), 186 (25), 173 (100), 145 (15), 30 (8)

4.2.23 5-(3,4-Dichlorbenzoylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureethylester (24)

Arbeitsvorschrift nach Organikum^[50]

20 mmol der Substanz **1** wird in 50 ml getrockneten Dioxan aufgelöst. Unter Rühren wird tropfenweise eine Lösung von 20mmol (7.38g) der 3,4-Dichlorbenzylcarbonsäurechlorid zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf 80 °C erwärmt und 72 Stunden gehalten. Der Verlauf der Reaktion wird mittels DC (Ethanol/ Ethylacetat 5:5) kontrolliert. Das Reaktionsgemisch wird auf kaltem Wasser gegeben. Der pH-Wert wird mit 20 %iger Salzsäure zwischen 1-2 eingestellt. Der Niederschlag wird abfiltriert mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert.

5-(3,4-Dichlorbenzoylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureethylester (24)

Aus 5g (20 mmol) **1**, weiße Kristalle (Ethanol), Schmp. 140 °C, Ausb.: 6.88g (85.3%).-, $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3$ (403.1) Ber. C 56.5 H 3.7 N 10.4 Gef. C 56.4 H 3.9 N 10.4. **$^1\text{H-NMR}$**

([D₆]DMSO): δ (ppm) = 1.14 (t, J = 7.1 Hz, 3H, O-CH₂-CH₃), 4.18 (q, J = 7.1 Hz, 2H, O-CH₂-CH₃), 7.75 (m, 8H, arom. 3-Ph-H, 5-Ph-H, 2-Ph-H, 6-Ph-H, 4-Ph-H, 5-3,4-Bezy-H, 2-3,4-Bezy-H, 6-3,4-Bezy-H), 8.19 (s, 1H, 3-Pyrazol-H). -IR(KBr): ν = 3432cm⁻¹; 1716(C=O); 1500; 1385; 1123; 971; 766; 649.- MS (150 °C): m/z (%) = 403 (15) [M⁺], 173 (100), 145 (18), 77 (12)

4.2.24 5-(3,4-Dichlorbenzoylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamide mit Etherpartialstruktur (25)

4g von der Substanz **24** wird in 10-15 ml des gewünschten Amin suspendiert, und bei 80°C in einen Zeitraum von drei Tagen unter Rühren erhitzt.

Der Reaktionsverlauf wird mittels Dünnschichtchromatographie [Fließmittel:CH₂Cl₂/Ethylacetat/mit NH₃ gesättigtes Methanol im Verhältnis 5 : 3 : 2 (V/V)] kontrolliert.

Nach dem Ende der Reaktion wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt, in Dichlormethan gelöst und mit Wasser ausgeschüttelt.

Die Wasserphase wurde mit 20% iger Salzsäure auf pH = 1-2 eingestellt. Das Produkt fiel in Wasserphase aus. Die gebildeten Kristalle wurden abgesaugt.

5-(3,4-Dichlorbenzoylamino)-N-(2-methoxyethyl)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid (25a)

Aus 4g (10 mmol) **24**, beige Kristalle, Schmp. 181°C, Ausb.: 3.56g (83%).-C₂₀H₁₈Cl₂N₄O₃ (432.1) Ber. C 55.3 H 4.2 N 12.9Gef. C 54.9 H 4.6 N 12.7. ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 3.11 (s, 3H, OCH₃), 3.38 (m, 4H, -CO-NH-CH₂-CH₂-), 7.39 (t, J = 7.1, 1H, 4-Ph-H), 7.49 (m, 4H, 3-Ph-H, 2-Ph-H, 6-Ph-H, 5-Ph-H), 7.82 (m, 2H, 2-3,4-Bezy-H, 5-3,4-Bezy-H), 8.11 (s, 1H, 6-3,4-Bezy-H), 8.21 (br.s, 1H, -CO-NH-CH₂), 8.24 (s, 1H, 3-Pyrazol-H).-IR(KBr): ν = 3432cm⁻¹; 1636(C=O); 1501; 1293; 1119; 921; 764.- MS(200 °C): m/z (%) = 432 (13) [M⁺], 374 (7), 358 (100), 173 (95), 145 (29), 77 (16), 43 (62), 30 (17)

5-(3,4-Dichlorbenzoylamino)-N-(3-methoxypropyl)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid (25b)

Aus 4g (10 mmol) **24**, weiße Kristalle, Schmp. 173°C, Ausb.: 2.54g (57.4%).-C₂₁H₂₀Cl₂N₄O₃ (446.1) Ber. C 56.4 H 4.5 N 12.5Gef. C 56.3 H 4.5 N 12.5. ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 1.70 (quint, J = 6.7, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-NH-CO-), 3.20 (s, 3H, OCH₃), 3.23

(m, 4H, -CO-NH-CH₂-CH₂-CH₂-), 7.39 (t, *J* = 7.1, 1H, 4-Ph-H), 7.49 (m, 4H, 3-Ph-H, 5-Ph-H, 2-Ph-H, 6-Ph-H), 7.81 (dd, *J* = 7.3 Hz, 2H, 2-3,4Bezy-H, 5-3,4Bezy-H), 7.82 (m, 2H, -CO-NH-CH₂, 6-3,4Bezy-H), 8.21 (s, 1H, 3-Pyrazol-H). -**IR(KBr)**: ν = 3384cm⁻¹; 2998; 2359; 1633(C=O); 1502; 1292; 1189; 1031; 867; 693; 609.- **MS**(160 °C): *m/z* (%) = 446(15) [M⁺], 431 (15), 358 (64), 186 (27), 173 (100), 145 (31), 77 (27), 30(37)

5-(3,4-Dichlorbenzoylamino)-N-(3-ethoxypropyl)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid

Monohydrat (25c)

Aus 4g (10 mmol) **24**, weiße Kristalle, Schmp. 132°C, Ausb.: 2.87g (60.5%).-C₂₂H₂₄Cl₂N₄O₄ (478.1) Ber. C 55.1 H 5.1 N 11.7 Gef. C 55.3 H 5.1 N 11.3. **¹H-NMR** ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 1.08 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH₃-CH₂-O-), 1.68 (quint, *J* = 6.7, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-NH-CO-), 3.22 (dt, *J* = 6.6 Hz, 2H, -CO-NH-CH₂-), 7.39 (t, *J* = 7.1 Hz, 1H, 4-Ph-H), 7.51 (m, 4H, 3-Ph-H, 5-Ph-H, 2-Ph-H, 6-Ph-H), 7.87 (m, 2H, 2-3,4Bezy-H, 5-3,4Bezy-H), 8.15 (m, 2H, -CO-NH-CH₂, 6-3,4Bezy-H), 8.20 (s, 1H, 3-Pyrazol-H). -**IR(KBr)**: ν = 2974cm⁻¹; 2616; 2359; 1631(C=O); 1503; 1397; 1240; 1111; 920; 764.- **MS**(240 °C): *m/z* (%) = 460 (10) [M⁺], 431 (32), 358 (90), 186 (35), 173 (100), 145 (28), 30 (20)

4.2.25 5-(2-Naphthylsulfonylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureethylester (26)

Allgemeine Arbeitsvorschrift^[41,42]

20 mmol der Substanz **1** wird in 50 ml frisch destillierten getrockneten Pyridin aufgelöst. Unter Rühren wird Portionsweise 20mmol (8.42g) von 2-Naphthylsulfonsäurechlorid zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf 100°C erwärmt und 72 Stunden gehalten. Der Verlauf der Reaktion wird mittels DC (Ethanol/ Ethylacetat 5:5) kontrolliert. Das Reaktionsgemisch wird auf kaltem Wasser gegeben. Der pH-Wert wird mit 20 %iger Salzsäure zwischen 1-2 eingestellt. Der Niederschlag wird abfiltriert mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert.

5-(2-Naphthylsulfonylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureethylester (26)

Aus 5g (20 mmol) **1**, braune Kristalle (Ethanol), Schmp. 116°C, Ausb.: 6.57g (71.8%).-C₂₂H₁₉N₃O₄S (421.1) Ber. C 62.7 H 4.5 N 10 Gef. C 62.7 H 4.2 N 10.2. **¹H-NMR**

([D₆]DMSO): δ (ppm) = 0.96 (t, J = 7.1 Hz, 3H, O-CH₂-CH₃), 3.70 (q, J = 7,1 Hz, 2H, O-CH₂-CH₃), 7.18 (t, J = 7.3, 1H, 4-Ph-H), 7.25 („d“, J = 7.3 Hz, 2H, 3-Ph-H, 5-Ph-H), 7.39 („d“, J = 7.8Hz, 2H, 2-Ph-H, 6-Ph-H), 7.63 (t, J = 7.3 Hz, 1H, 6-Naph-H), 7.69 (t, J = 7.4Hz, 1H, 5-Naph-H), 7.91 (d, J = 8.7 Hz, 1H, 7-Naph-H), 7.97 (d, J = 8.2 Hz, 1H, 4-Naph-H), 8.03 (s, 2H, 1-Naph-H, 10-Naph-H), 8.04 (s, 1H, 3-Pyrazol-H), 8.05 (s, 1H, 3-Naph-H). -**IR(KBr)**: ν = 3057cm⁻¹; 1707(C=O); 1568; 1450; 1291; 1164; 1007; 879; 710.-**MS**(230 °C): m/z (%) = 421 (28) [M⁺], 375 (25), 230 (19), 184 (100), 127 (35), 77 (36)

4.2.26 5-(2-Naphthylsulfonylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamide mit Etherpartialstruktur (27)

4g von der Substanz **26** wird in 10-15 ml des gewünschten Amin suspendiert, und bei 80°C in einen Zeitraum von drei Tagen unter Rühren erhitzt.

Der Reaktionsverlauf wird mittels Dünnschichtchromatographie [Fließmittel:CH₂Cl₂/Ethylacetat/mit NH₃ gesättigtes Methanol im Verhältnis 5 : 3 : 2 (V/V)] kontrolliert.

Nach dem Ende der Reaktion wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt, in Dichlormethan gelöst und mit Wasser ausgeschüttelt.

Die Wasserphase wurde mit 20% iger Salzsäure auf pH = 1-2 eingestellt. Das Produkt fiel in Wasserphase aus. Die gebildeten Kristalle wurden abgesaugt.

N-(3-Methoxyethyl)-5-(2-naphthylsulfonylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid (**27a**)

Aus 4g (10 mmol) **26**, braune Kristalle, Schmp. 158°C, Ausb.: 2.46g (57.5%).- C₂₃H₂₂N₄O₄S (450.1) Ber. C 61.3 H 4.9 N 12.4 Gef. C 60.9 H 4.9 N 12.

¹H-NMR([D₆]DMSO): δ (ppm) = 2.84(dt, J = 5.8 Hz, 2H, -CO-NH-CH₂-), 3.02 (t, J = 5.9 Hz, 2H, -CH₂-O-CH₃), 3.14 (s, 3H, -CH₂-O-CH₃), 7.21 („t“, J = 7.4 Hz, 1H, 4-Ph-H), 7.28 („d“, J = 7.4 Hz, 2H, 3-Ph-H, 5-Ph-H), 7.42 („d“, J = 7.9 Hz, 2H, 2-Ph-H, 6-Ph-H), 7.63 (t, J = 7.4 Hz, 1H, 6-Naph-H), 7.68 (m, 1H, 5-Naph-H), 7.82 (t, J = 5.5 Hz, 1H, austauschbar -CO-NH-CH₂), 7.91 (d, J = 8.7 Hz, 1H, 7-Naph-H), 7.99 (m, 2H, 4-Naph-H, 3-Pyrazol-H), 8.01 („d“, , J = 8.1 Hz, 1H, 10-Naph-H), 8.05 („d“, J = 4.5 Hz, 1H, 1-Naph-H).-**IR(KBr)**: ν = 2988cm⁻¹; 2822; 1631(C=O);1575; 1376; 1454; 1296; 1196; 1120; 1020; 897; 751; 677; 615.- **MS** : **MS**(250 °C): m/z (%) = 450 (17) [M⁺], 421 (17), 376 (65), 230 (13), 227 (28), 184 (100), 127 (38), 77 (38), 30 (17)

N-(3-Methoxypropyl)-5-(2-naphthylsulfonylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid (**27b**)

Aus 4g (10 mmol) **26**, hellbraune Kristalle, Schmp. 150°C, Ausb.: 2.76g (62.7%).-
C₂₄H₂₄N₄O₄S (464.2) Ber. C 62.1 H 5.2 N 12.1 Gef. C 62 H 5.3 N 12. ¹H-NMR
([D₆]DMSO): δ (ppm) = 1.33 (quint, *J* = 6.6, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-NH-CO-), 2.72 (dt, *J* =
6.5 Hz, 2H, -CO-NH-CH₂-), 3.13 (t, *J* = 6.2, 2H, -CH₂-CH₂-OCH₃), 3.17 (s, 3H, OCH₃),
7.19 (t, 1H, *J* = 7, 4-Ph-H), 7.26 („d“, *J* = 7.9 Hz, 2H, 3-Ph-H, 5-Ph-H), 7.42 („d“, *J* = 7.7 Hz,
2H, 2-Ph-H, 6-Ph-H), 7.62 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H, 6-Naph-H), 7.68 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, 5-Naph-
H), 7.74 (br.s, 1H, austauschbar -CO-NH-CH₂), 7.88-8.01 (m, 4H, 7-Naph-H, 4-Naph-H,
10-Naph-H, 1-Naph-H), 8.04 (s, 1H, 3-Pyrazol-H). -IR(KBr): ν = 3058cm⁻¹; 2828;
1635(C=O); 1538; 1335; 1162; 1017; 818; 615.- MS(200°C): m/z (%) = 464 (5)
[M⁺], 449(4), 375 (29), 230 (16), 184 (100), 127 (36), 77 (41), 30 (3)

N-(3-Ethoxypropyl)-5-(2-naphthylsulfonylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid (**27c**)

Aus 4g (10 mmol) **26**, braune Kristalle, Schmp. 156°C, Ausb.: 2.63g (57.9%).-
C₂₅H₂₆N₄O₄S (478.2) Ber. C 62.8 H 5.5 N 11.7 Gef. C 62.5 H 5.8 N 11.6. ¹H-NMR
([D₆]DMSO): δ (ppm) = 1.12(t, *J* = 7 Hz, 3H, CH₃-CH₂-O-), 1.32 (m, *J* = 6.5 Hz, 2H, -
CH₂-CH₂-CH₂-NH-CO-), 2.70 (dt, *J* = 6.5 Hz, 2H, -CO-NH-CH₂-), 3.40 (m, 2H, -CH₂-O-
CH₂-CH₃), 7.19 (m, 1H, 4-Ph-H), 7.28 (m, 2H, 3-Ph-H, 5-Ph-H), 7.41 (m, 2H, 2-Ph-H, 6-
Ph-H), 7.62 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H, 6-Naph-H), 7.68 (m, 1H, 5-Naph-H), 7.72 (br.s, 1H,
austauschbar -CO-NH-CH₂), 7.88 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H, 7-Naph-H), 7.96 (m, 3H, 4-Naph-H,
10-Naph-H, 3-Pyrazol-H), 8.04 (s, 1H, 1-Naph-H). -IR(KBr): ν = 3430cm⁻¹; 2933;
1634(C=O); 1500; 1335; 1162; 1076; 818; 614.- MS : m/z (%) = 478 (40) [M⁺], 450 (33),
376 (66), 186 (100), 127 (39), 77(40), 31 (6)

4.2.27 5-(1-Biphenylcarbonylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureethylester (28)

Arbeitsvorschrift nach Organikum^[50]

20 mmol der Substanz **1** wird in 50 ml getrockneten Dioxan aufgelöst. Unter Rühren wird tropfenweise eine Lösung von 20mmol (8.22g) der 1-Biphenylcarbonylchlorid zu dem

Reaktionsgemisch gegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf 80°C erwärmt und 72 Stunden gehalten. Der Verlauf der Reaktion wird mittels DC (Ethanol/ Ethylacetat 5:5) kontrolliert. Das Reaktionsgemisch wird auf kaltem Wasser gegeben. Der pH-Wert wird mit 20 %iger Salzsäure zwischen 1-2 eingestellt. Der Niederschlag wird abfiltriert mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert.

5-(1-Biphenylcarbonylamino)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureethylester (28)

Aus 5g (20 mmol) **1**, weiße Kristalle (Ethanol), Schmp. 162°C, Ausb.: 2g (48.7%).-
C₂₅H₂₁N₃O₃ (411.2) Ber. C 73 H 5.1 N 10.2 Gef. C 73.2 H 5.3 N 10.2. ¹H-NMR
([D₆]DMSO): δ (ppm) = 1.15 (t, J = 7.1 Hz, 3H, O-CH₂-CH₃), 4.18 (q, J = 7,1 Hz, 2H, O-
CH₂-CH₃), 7.45 (m, 1H, 4'-Biph-H), 7.52 (m, 4H, 2'-Biph-H, 3'-Biph-H, 5'-Biph-H, 6'-
Biph-H), 7.58 („d“, J = 7.9Hz 2H, 3-Ph-H, 5-Ph-H), 7.74 („d“, J = 7.4Hz, 2H, 2-Ph-H, 6-Ph-
H), 7.83 (m, J = 8.2Hz, 2H, 3-Biph-H, 5-Biph-H), 8.01 (m, J = 7.9Hz , 2H, 2-Biph-H, 6-Biph-
H), 8.20(s, 1H, 3-Pyrazol-H) .-IR(KBr): ν = 3381cm⁻¹; 2983; 2803; 2336; 1923;
1718(C=O); 1607; 1498; 1401; 1342; 1233; 1083; 967; 839; 745; 634.- MS(160°C): m/z (%)
= 411 (17) [M⁺], 181 (100), 152 (13)

4.2.28 5-(1-Biphenylcarbonylamino)1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamide mit Ether-Partialstruktur(29)

4g von der Substanz **28** wird in 10-15 ml des gewünschten Amin suspendiert, und bei 80°C in einen Zeitraum von drei Tagen unter Rühren erhitzt.

Der Reaktionsverlauf wird mittels Dünnschichtchromatographie [Fließmittel:CH₂Cl₂/Ethylacetat/mit NH₃ gesättigtes Methanol im Verhältnis 5 : 3 : 2 (V/V)] kontrolliert.

Nach dem Ende der Reaktion wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt, in Dichlormethan gelöst und mit Wasser ausgeschüttelt.

Die Wasserphase wurde mit 20% iger Salzsäure auf pH = 1-2 eingestellt. Das Produkt fiel in Wasserphase aus. Die gebildeten Kristalle wurden abgesaugt.

5-(1-Biphenylcarbonylamino)-N-(3-Methoxyethyl)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid (29a)

28, Kristalle, Schmp. 146°C, Ausb.: 2.32g (54.2%).-C₂₆H₂₄N₄O₃ (440.2) Ber. C 70.9 H 5.5 N 12.7 Gef. C 70.5 H 5.1 N 12.3. ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 3.32 (s, 3H, -CH₂-O-

CH_3), 3.39 (m, 4H, -CO-NH- CH_2 - CH_2 -), 7.36-7.52 (m, 6H, 2'-Biph-H, 3'-Biph-H, 4'-Biph-H, 5'-Biph-H, 6'-Biph-H, 4-Ph-H), 7.55 ("d", $J = 7.9$ Hz, 2H, 3-Ph-H, 5-Ph-H), 7.73 ("d", $J = 7.4$ Hz, 2H, 2-Ph-H, 6-Ph-H), 7.81 ("d", $J = 8.3$ Hz, 2H, 3-Biph-H, 5-Biph-H), 7.96 ("d", $J = 8.3$ Hz, 2H, 2-Biph-H, 6-Biph-H), 8.15 (t, $J = 5.1$ Hz, 1H, teilweise austauschbar -CO-NH- CH_2), 8.23(s, 1H, 3-Pyrazol-H).-IR(KBr): $\nu = 30432\text{cm}^{-1}$; 2930; 1635(C=O);1469; 1277; 1096; 911; 695; 746.- MS : m/z (%) = 440 (7) [M^{++}], 382 (10), 366 (22), 181 (100), 153 (19), 30 (4).

5-(1-Biphenylcarbonylamino)-N-(3-ethoxypropyl)-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carboxamid (29c)
Aus 4g (10 mmol) **28**, weiße Kristalle, Schmp. 147°C, Ausb.: 1.35g (59.2%).- $C_{28}H_{28}N_4O_3$ (468.2) Ber. C 71.8 H 6 N 12 Gef. C 71.9 H 6.2 N 11.9. $^1\text{H-NMR}$ ($[D_6]$ DMSO): δ (ppm) = 1.07(t, $J = 6.9$ Hz, 3H, CH_3 - CH_2 -O-), 1.69 (quint, $J = 6.6$, 2H, - CH_2 - CH_2 - CH_2 -NH-CO-), 3.24 (dt, $J = 6.5$ Hz, 2H, -CO-NH- CH_2 -), 7.45 (m, 6H, 2'-Biph-H, 3'-Biph-H, 4'-Biph-H, 5'-Biph-H, 6'-Biph-H, 4-Ph-H), 7.55 ("d", $J = 8$ Hz, 2H, 3-Ph-H, 5-Ph-H), 7.73 ("d", $J = 7.6$ Hz, 2H, 2-Ph-H, 6-Ph-H), 7.81 ("d", $J = 8.2$ Hz, 2H, 3-Biph-H, 5-Biph-H), 7.97 ("d", $J = 8$ Hz, 2H, 2-Biph-H, 6-Biph-H), 8.09(br.s, 1H, -CO-NH- CH_2), 8.18(s, 1H, 3-Pyrazol-H).-IR(KBr): $\nu = 3293\text{cm}^{-1}$; 2933; 2801; 2337; 1890; 1630(C=O); 1537; 1395; 1216; 1112; 1006; 881; 760; 663.- MS(300°C): m/z (%) = 468 (6) [M^{++}], 439 (10), 366 (22), 365 (27), 181 (100), 152 (20), 30 (19)