CS(M) EXAM2012

F-DTN-M-DIFB

CHEMISTRY Paper II

Time Allowed : Three Hours

Maximum Marks : 300

INSTRUCTIONS

Each question is printed both in Hindi and in English.

Answers must be written in the medium specified in the Admission Certificate issued to you, which must be stated clearly on the cover of the answer-book in the space provided for the purpose. No marks will be given for the answers written in a medium other than that specified in the Admission Certificate.

Candidates should attempt Questions no. 1 and 5 which are compulsory, and any **three** of the remaining questions selecting at least **one** question from each Section.

Assume suitable data if considered necessary and indicate the same clearly.

The number of marks carried by each question is indicated at the end of the question.

Symbols and notations carry usual meaning, unless otherwise indicated.

IMPORTANT : Whenever a question is being attempted, all its parts/sub-parts must be attempted contiguously. This means that before moving on to the next question to be attempted, candidates must finish attempting all parts/sub-parts of the previous question attempted. This is to be strictly followed.

Pages left blank in the answer-book are to be clearly struck out in ink. Any answers that follow pages left blank may not be given credit.

ध्यान दें : अनुदेशों का हिन्दी रूपान्तर इस प्रश्न-पत्र के पिछले पृष्ठ पर छपा है ।

SECTION A

1. (a) (i) Which molecule can follow electrophilic substitution ?



(ii) 1,5-cyclooctadiene is treated with I-Cl. What is the structure of the product ?

Me

(b) (i)

is exposed to u - v light and compounds C and D are produced. What are the structures of C and D?

- (ii) 1,3-butadiene is treated with SO_2 . What product will be formed ?
- (c) (i) Acetaldehyde is treated with excess formaldehyde in presence of Ba(OII)₂ and the reaction produces a solid organic compound. What is the structure of solid organic compound ?

F-DTN-M-DIFB

12

12

खण्ड क

 (क) (i) कौन-सा अणु इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन का अनुसरण कर सकता है ?

ł



Ц

(ii) 1,5-साइक्लोऑक्टाडाईन को I-CI के द्वारा उपचारित
 किया जाता है । उत्पाद की संरचना क्या है ? 12

(ख) (i)
(ख) (i)
को परावैंगनी (u - v) प्रकाश से उद्भासित किया जाता है और यौगिक C और D बनते हैं | C और D की संरचनाएँ क्या-क्या हैं ?
(ii)
1.3-ब्यूटाडाईन को SO₂ के द्वारा उपचारित किया जाता है । कौन-सा उत्पाद बनेगा ?
(ग) (i)
ऐसीटैल्डिहाइड को Ba(OH)₂ की उपस्थिति में अत्यधिक फॉर्मेल्डिहाइड से उपचारित किया जाता है और अभिक्रिया से ठोस कार्बनिक यौगिक बनता

है । ठोस कार्बनिक यौगिक की संरचना क्या है ?

F-DTN-M-DIFB

(ii) Which one of these two compounds (I and II) has aromaticity ?



(d) (i) When compound A is treated with alkali what product is formed ? Show the mechanism of the conversion.



 (ii) What is the structure of the compound produced from B on exposure with u-v light ?

$$B = Ar - CH - C - Ar$$
$$\begin{vmatrix} & | \\ Ar & O \end{vmatrix}$$

Ar = 2,4,6-trimethyl phenyl

(e) (i) Isobutylene after reaction with H_2SO_4 at 80°C, is hydrogenated using Ni-catalyst. Write the structure of final product and mechanism of its formation.

F-DTN-M-DIFB

 (ii) नीचे दिए गए इन दो यौगिकों (I और II) में से किसमें ऐरोमैटिकता है ?



(घ) (i) जब यौगिक A का क्षार के द्वारा उपचार किया जाता है, तब कौन-सा उत्पाद बनता है ? रूपांतरण का यांत्रिकत्व दर्शाइए।



F-DTN-M-DIFB

[Contd.]

12

 (ii) Camphene hydrochloride (I) on heating in polar solvent produces isobornyl chloride (II). Write the mechanism of the conversion.



- 2. (a) Phthalimide is treated with alcoholic KOH and it produces a product A. A is treated with n-butyl bromide producing B. The product B is boiled with excess NaOH producing a volatile liquid C. After removal of C, the solution on acidification gives a solid organic acid D. What are A, B, C and D? Write with equations.
 - (b) Give structures of compounds (A), (B), (C) and (D) in the following reactions :
 - (i) n-Octaldehyde + Ethyl bromo acetate + Zn and then $H_2O \rightarrow (A) (C_{12}H_{24}O_3)$
 - (ii) (A) + CrO_3 in glacial acetic acid \rightarrow (B) ($C_{12}H_{22}O_3$)
 - (iii) (B) + $C_2H_5O^-Na^+$, then benzyl chloride \rightarrow (C) ($C_{19}H_{28}O_3$)

(iv) (C) + OH⁻, heat, then H⁺ warm
$$\rightarrow$$

(D) (C₁₆H₂₄O)

F-DTN-M-DIFB

6

[Contd.]

12

20

 (ii) ध्रुवीय विलायक में गर्म करने पर कैम्फीन हाइड्रोक्लोराइड (I) आइसोबोर्निल क्लोराइड (II) बनाती है । रूपांतरण का यांत्रिकत्व लिखिए । CII₃



(I)

12

20

20

(II)

- 2. (क) थैलिमाइड को ऐल्कोहॉली KOH से उपचारित किया जाता है और वह एक उत्पाद A बनाता है । A को n-ब्यूटिल ब्रोमाइड से उपचारित किया जाता है और उत्पाद B बन जाता है । उत्पाद B को अधिक NaOH के साथ गर्म किया जाता है और एक वाष्पशील द्रव C बन जाता है । C को अलग किए जाने के बाद, अम्लीकरण पर विलयन एक ठोस कार्बनिक अम्ल D प्रदान करता है । A, B, C और D क्या हैं ? समीकरणों सहित लिखिए ।
 - (ख) निम्नलिखित अभिक्रियाओं में यौगिकों (A), (B), (C) और (D) की संरचनाएँ बताइए :
 - (i) n-ऑक्टैल्डिहाइड + एथिल ब्रोमो ऐसीटेट + Zn और फिर $\rm H_2O \rightarrow (A)~(C_{12}H_{24}O_3)$
 - (ii) (A) + ग्लेशियल ऐसीटिक अम्ल में $CrO_3 \rightarrow$ (B) ($C_{12}H_{22}O_3$)
 - (iii) (B) + $C_2H_5O^-Na^+$, फिर बेंज़िल क्लोराइड \rightarrow (C) ($C_{19}H_{28}O_3$)
 - (iv) (C) + OH⁻, गर्म कीजिए, फिर H⁺ थोड़ा गर्म → (D) (C₁₆H₂₄O)

F-DTN-M-DIFB

7

- (c) β -methyl crotonaldehyde CH_3 C = CH - CHO on CH_3
 - refluxing with dilute NaOH produces a product of chemical formula $C_{10}H_{14}O$. What is the structure of the product? Write mechanism of the formation. 20
- **3.** Show the most likely steps in the following transformations : $15 \times 4=60$



(b) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CD_2 - NH_2 \xrightarrow{HONO}_{H_2O}$ $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CD_2 - OH + CH_3 - CH_2 - CH_2 - CHD_2 + OH + CH_3 - CH - CHD_2 + OH + OH + CH_3 - CH - CH_2 - CHD_2 + OH + OH + CH_3 - CH_2 - CH = CD_2$

F-DTN-M-DIFB

8

 तम्नलिखित रूपांतरणों में सर्वाधिक संभावनीय चरण दर्शाइए : 15×4=60



(ख) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CD_2 - NH_2 \xrightarrow{HONO}{H_2O}$ $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CD_2 - OH + CH_3 - CH_2 - CH_2 - CHD_2 + I$ OH $CH_3 - CH - CH_2 - CHD_2 + I$ OH $CH_3 - CH - CH_2 - CHD_2 + I$ OH $CH_3 - CH_2 - CH = CD_2$

F-DTN-M-DIFB



 (a) Optically active exo-norbornyl tosylate (I) produces racemic products of exo-norbornyl acetate (II) in presence of KOAc in HOAc. Explain the mechanism of conversion.



(b)
$$\bigcirc -O - OH$$
 produces $\bigcirc CHO$ as a minor CHO

product in acid medium. What is the mechanism of conversion ?

(c) Dihydropentalene (C_8H_8) is treated with two moles of n-butyl lithium and it produces a white crystalline compound A. NMR spectrum of A is as follows:

a doublet
$$\delta 4.98 \text{ J} = 3 \text{ Hz}$$

b triplet $\delta 5.73 \text{ J} = 3 \text{ Hz}$

and peak ratio of a : b = 2 : 1. What is the structure of A? 20

F-DTN-M-DIFB

[Contd.]

20



(क) प्रकाशिकतः सक्रिय एक्सो-नॉबॉर्निल टोसिलेट (I) HOAc में 4. KOAc की उपस्थिति में एक्सो-नॉबोर्निल ऐसीटेट (II) के रेसिमिक उत्पाद उत्पन्न करता है । रूपांतरण के यांत्रिकत्व को समझाइए ।



- O OH अम्लीय माध्यम में अल्प उत्पाद के तौर 20(ख) [∖]CHO उत्पन्न करता है । रूपांतरण का यांत्रिकत्व −CHO पर क्या है ?
- (ग) डाइहाइड्रोपैंटालीन (C₈H₈) को n-ब्यूटिल लीथियम के दो मोलों के साथ उपचारित किया जाता है और वह एक सफ़ेद क्रिस्टलीय यौगिक A उत्पन्न करता है । A का NMR स्पेक्ट्रम निम्नलिखित है :

ь त्रिक δ 5·73 J = 3 Hz

और a : b का शिखर अनुपात = 2 : 1. A की संरचना क्या है ? 20

F-DTN-M-DIFB

SECTION B



characteristics :

- (i) Has high dipole moment (3.71 D).
- (ii) Follows Reimer Tiemann reaction.

(iii) Couples with diazonium ions.

(iv) Follows nitration with dilute HNO₃.

What class of compounds does tropolone resemble ? Is it stable in acid or basic medium ? Explain.

trans 9,10-Dihydronaphthalene. What is the mechanism of this transformation ?



treatment of sodium maleate with Br_2 -water. Explain the mechanism of its formation. 12

F-DTN-M-DIFB

[Contd.]

ৰুण্ड ख



F-DTN-M-DIFB

13

- (c) (i) Draw the rough-sketch of NMR spectra of $CH_2Br CHBr_2$.
 - (ii) Which bond has higher frequency in IR spectra ?

$$(1) - \mathbf{C} \equiv \mathbf{N}$$

$$(2) - \mathbf{C} \equiv \mathbf{C} - 12$$

(d) (i) 1,4-butadiene carrying alkyl or aryl substitution on C-3, can photochemically rearrange to vinyl cyclopropane.



Explain the transformation.

- (ii) What are the structures of pyrimidine nucleotides present in DNA ? What are the structures of their purine conjugates ?
- 12
- (e) (i) The rate of rearrangement of hydroazobenzene to benzidine is proportional to square of concentration of H⁺ in solution. Explain.
 - (ii) Explain the mechanism of thermally allowed concerted reaction between *cis*-1,3-butadiene with ethylene using HOMO and LUMO.

F-DTN-M-DIFB

- (ग) (i) $CH_2Br CHBr_2$ के NMR स्पेक्ट्रमों का कच्चा रेखा-चित्र बनाइए ।
 - (ii) IR स्पेक्ट्रमों में कौन-से बंध की उच्चतर आवृत्ति होती है ?

$$(1) - \mathbf{C} \equiv \mathbf{N}$$

$$(2) - \mathbf{C} \equiv \mathbf{C} -$$

(घ) (i) C-3 पर ऐल्किल या ऐरिल प्रतिस्थापनों का वहन करती हुई 1,4-ब्यूटाडाईन, प्रकाश-रासायनिकत: विनाइल साइक्लोप्रोपेन में पुनर्व्यवस्थित हो सकती है ।



रूपांतरण स्पष्ट कीजिए ।

- (ii) डी एन ए में विद्यमान पिरिमिडीन न्यूक्लिओटाइडों की क्या संरचनाएँ हैं ? उनके प्यूरिन संयुग्मियों की संरचनाएँ क्या-क्या हैं ?
- 12

12

- (ङ) (i) हाइड्रोऐज़ोबेंज़ीन के बेंज़ीडीन में पुनर्विन्यासन की दर विलयन में H⁺ की सांद्रता के वर्ग के समानुपातिक होती है । स्पष्ट कीजिए ।
 - (ii) HOMO और LUMO का इस्तेमाल करते हुए सिस-1,3-ब्यूटाडाईन और एथीलीन के बीच ऊष्मीयतः अनुमत्य सम्मिलित अभिक्रिया के यांत्रिकत्व को समझाइए । 12

F-DTN-M-DIFB

6. (a) A or B when treated with $KN(C_2H_5)_2$ in diethyl amine, it produces only $C_9H_{11}N$. What is the product? Write mechanism of its formation.

$$A = \bigcirc CH_2 - CH_2 - NH - CH_3 \\ Cl ;$$

$$\mathbf{B} = \bigcirc \bigcirc \overset{\mathbf{CH}_2 - \mathbf{CH}_2}{\underset{\mathbf{CI}}{\overset{\mathbf{H}_2 - \mathbf{CH}_2}{\underset{\mathbf{CH}_3}{\overset{\mathbf{H}_3}{\overset{\mathbf{H}_3}}}}}$$

- (b) Treatment of $CH_2 = CH CN$ with NH_3 produces $NH_2 - CH_2 - CH_2 - CN$ and $NH (-CH_2 - CH_2 - CN)_2$. Write mechanism of formation of these compounds. 15
- (c) (i) How can adiponitrile $(N \equiv C (CH_2)_4 CN)$ be produced from acrylonitrile?



F-DTN-M-DIFB

[Contd.]

15

6. (क) A या B को जब डाइएथिल ऐमीन में $m KN(C_2H_5)_2$ के साथ उपचारित किया जाता है, तो वह केवल C₉H₁₁N उत्पन्न करता है । वह उत्पाद क्या है ? उसके विरचन का यांत्रिकत्व बताइए ।

$$A = \bigcirc CH_2 - CH_2 - NH - CH_3 \\ Cl ;$$

$$B = \bigcirc CH_2 - CH_2 \\ | \\ H_1 \\ H_2 \\ H_3 \\ CH_3$$

(ii)
$$\begin{pmatrix} CH_3 \\ I \\ HO - O \\ C \\ CH_3 \\ CH_3 \end{pmatrix}$$
 alsewhere OH als

F-DTN-M-DIFB

[Contd.]

15

- (d) (i) What are the products produced when phenyl acetate is heated with AlCl₃? Write the mechanism of formation.
 - (ii) What is the structural difference between Nylon-6 and Nylon 6,6 ? What are the raw materials of their synthesis ?

7. (a) Resorcinol
$$OH$$
 is heated with NaHCO₃

under pressure. What will be the product after acidification ?

(b) Which has higher stretching frequency in IR spectra? Explain.

(i)
$$-C - Br$$

OR
(ii) $-C - Cl$

(c) On treatment with aqueous HBr, both cis and trans
 2-bromocyclohexanol are converted into the same product. What is the product ? Explain with mechanism of conversion.

F-DTN-M-DIFB

[Contd.]

8

7

15

15

- (घ) (i) जब फेनिल ऐसीटेट को AlCl₃ के साथ गर्म किया जाता है, तब कौन-से उत्पाद पैदा होते हैं ?
 विरचन के यांत्रिकत्व को प्रस्तुत कीजिए ।
 - (ii) नाइलॉन-6 और नाइलॉन 6,6 के बीच क्या संरचनात्मक अंतर हैं ? उनके संश्लेषण के कच्चे माल क्या हैं ?

- 7. (क) रिसोर्सिनोल on and NaHCO₃ के साथ दाब के OII
 अधीन गरम किया जाता है । अम्लीकरण के पश्चात् क्या उत्पाद होगा ?
 - (ख) आई आर स्पेक्ट्रमों में निम्नलिखित में से किसमें उच्चतर प्रतान आवृत्ति है ? स्पष्ट कीजिए ।

(i)
$$-C - Br$$

u

(ii)
$$-\frac{1}{2}C - Cl$$
 15

(ग) जलीय HBr से उपचारित किए जाने पर, सिस और ट्रांस दोनों 2-ब्रोमोसाइक्लोहैक्सानोल एक ही उत्पाद में रूपांतरित होते हैं । वह उत्पाद क्या है ? रूपांतरण के यांत्रिकत्व को बताते हुए स्पष्ट कीजिए । 15

F-DTN-M-DIFB

[Contd.]

8

(d) What are the reagents (A, B and C) used for the following conversion : 5×3=15





8. (a) Write down the products of the following reactions with chemical equation : $5 \times 3=15$

(i) $R - CH = CH_2 \xrightarrow{(i) B_2H_6} Product$

(ii)
$$\begin{array}{c} R - C - H + C_2 H_5 - O - C - C H N_2 \\ \parallel \\ O \\ \hline \\ H^{\bigoplus} \\ \hline \\ C H_2 C l_2 \end{array} \xrightarrow{\text{Product}} Product$$

(iii)
$$C_6H_5 - N_2Cl^{\textcircled{O}} \xrightarrow{(i) \text{ NaHSO}_3} Product$$

(ii) $H, OH^{\textcircled{O}}$

F-DTN-M-DIFB

 (घ) निम्नलिखित रूपांतरणों के लिए प्रयुक्त अभिकर्मक (Λ, Β और C) क्या हैं : 5×3=15

(i)
$$\begin{array}{ccc} R & R \\ I & I \\ R - C - C - R \\ I & I \\ OH OH \end{array} \xrightarrow{R} C = O$$

 8. (क) निम्नलिखित अभिक्रियाओं के उत्पादों को रासायनिक समीकरण के साथ लिखिए : 5×3=15

(i)
$$R - CH = CH_2 \xrightarrow{(i) B_2 H_6} 3$$
त्पाद

(ii) $\begin{array}{cc} R-C-H+C_2H_5-O-C-CHN_2\\ \parallel\\ O\\ \end{array} \xrightarrow[]{H\oplus}\\ CH_2Cl_2 \end{array}$ उत्पाद

(iii)
$$C_6H_5 - N_2^{\bigoplus}CI^{\bigoplus} \xrightarrow{(i) \text{ NaHSO}_3}_{(ii) \text{ H, OH}^{\bigoplus}}$$
 उत्पाद

F-DTN-M-DIFB

(b) Identify the product of the following reaction with mechanism :

$$\begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \\ \end{array} \\ C = C \\ R_4 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} (i) \ C_2 H_5 AlCl_2 \\ \hline (ii) \ WCl_6, \\ C_2 H_5 OH \end{array}$$
 Product

- (c) Indene C_9H_8 rapidly decolourizes Br_2/CCl_4 . Only one mole of H_2 is absorbed readily to form C_9H_{10} . Vigorous oxidation of indene produces phthalic acid. What is the structure of indene ? If indene is heated with strong acid, what product is formed ? 15
- (d) What are the reagents used to distinguish the following pairs? $5\times 3=15$
 - (i) Primary alcohol (C_2H_5OH) and tertiary alcohol (t-Butyl alcohol)
 - (ii) Cyclohexane and 1-Cyclohexene
 - (iii) 1-hexyne and 1-hexene

(ख) निम्नलिखित अभिक्रिया के यांत्रिकत्व के साथ उत्पाद की
 भी पहचान कीजिए : 15

$$\begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \\ \end{array} \\ C = C \\ R_4 \\ \end{array} \begin{array}{c} (i) C_2 H_5 AlCl_2 \\ (ii) WCl_6, \\ C_2 H_5 OH \end{array}$$
उत्पाद

- (ग) इंडीन C_9H_8 तेज़ी से Br_2/CCl_4 को विरंजित कर देती है । C_9H_{10} बनाने के लिए H_2 का केवल एक ही मोल तेज़ी से अवशोषित होता है । इंडीन के प्रवल ऑक्सीकरण से थैलिक अम्ल उत्पन्न होता है । इंडीन की संरचना क्या है ? यदि इंडीन को प्रबल अम्ल के साथ गरम किया जाए, तो क्या उत्पाद बनता है ? 15
- (घ) निम्नलिखित जोड़ों में विभेदन करने के लिए कौन-से अभिकर्मकों का इस्तेमाल किया जाता है ? 5×3=15
 - प्राथमिक ऐल्कोहॉल (C₂II₅OH) और तृतीयक ऐल्कोहॉल (L-ब्यूटिल ऐल्कोहॉल)
 - (ii) साइक्लोहैक्सेन और 1-साइक्लोहैक्सीन
 - (iii) 1-हैक्साइन (1-hexyne) और 1-हैक्सीन (1-hexene)

F-DTN-M-DIFB

F-DTN-M-DIFB

रसायन विज्ञान प्रश्न-पत्र II

समय ः तीन घण्टे

पूर्णांक : 300

अनुदेश

प्रत्येक प्रश्न हिन्दी और अंग्रेजी दोनों में छपा है ।

प्रश्नों के उत्तर उसी माध्यम में लिखे जाने चाहिए जिसका उल्लेख आपके प्रवेश-पत्र में किया गया है, और इस माध्यम का स्पष्ट उल्लेख उत्तर-पुस्तिका के मुख-पृष्ठ पर अंकित निर्दिष्ट स्थान पर किया जाना चाहिए । प्रवेश-पत्र पर उल्लिखित माध्यम के अतिरिक्त अन्य किसी माध्यम में लिखे गए उत्तर पर कोई अंक नहीं मिलेंगे ।

प्रश्न संख्या 1 और 5 अनिवार्य हैं। बाकी प्रश्नों में से प्रत्येक खण्ड से कम-से-कम एक प्रश्न चुनकर किन्हीं तीन प्रश्नों के उत्तर दीजिए। यदि आवश्यक हो तो उपयुक्त आँकड़ों का चयन कीजिए तथा उनको निर्दिष्ट कीजिए।

प्रत्येक प्रश्न के लिए नियत अंक प्रश्न के अन्त में दिए गए हैं । प्रतीकों/लेखन-रीतियों का सामान्य अर्थ है, जब तक अन्यथा न कहा गया हो ।

महत्त्वपूर्ण : यह आवश्यक है कि जब भी किसी प्रश्न का उत्तर दे रहे हो, तब उस प्रश्न के सभी भागों/उप-भागों के उत्तर साथ-साथ दें । इसका अर्थ यह है कि अगले प्रश्न का उत्तर लिखने के लिए आगे बढ़ने से पूर्व पिछले प्रश्न के सभी भागों/उप-भागों के उत्तर समाप्त हो जाएँ । इस बात का कड़ाई से अनुसरण कीजिए ।

उत्तर पुस्तिका में खाली छोड़े हुए पृष्ठों को स्याही में स्पष्ट रूप से काट दें । खाली छूटे हुए पृष्ठों के बाद लिखे हुए उत्तरों के अंक न दिए जाएँ, ऐसा ही सकता है ।

Note : English version of the Instructions is printed on the front cover of this question paper.