

## Synthèse de quelques alcoxy-2 et aryloxy-2 dioxolannes-1,3

Jacques Soulier, Marie Farines, Rose-Marie Authier et Martine Fournier

Laboratoire de Chimie Organique, Avenue de Villeneuve, 66025 PERPIGNAN CEDEX, FRANCE

Reçu le 29 novembre 1975

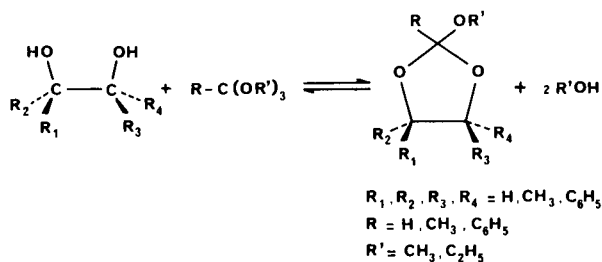
Divers méthoxy-2, éthoxy-2, diéthoxy-2,2 dioxolannes substitués par des groupements méthyle ou phényle sont obtenus par condensation en milieu neutre ou acide entre des diols vicinaux et les orthoesters correspondants; les phénoxy-2 dioxolannes sont préparés par échange entre le phénol et l'éthoxy-2 dioxolanne correspondant.

*J. Heterocyclic Chem.*, **13**, 1125 (1976).

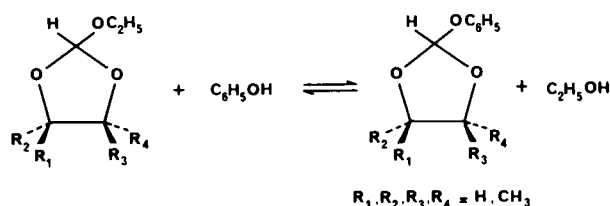
Parmi les travaux consacrés à la synthèse et à l'étude d'alcoxy-2 dioxolannes-1,3 (1 à 14), les plus nombreux se rapportent à des hétérocycles non substitués en 4 et 5. Le but de ce travail est de mettre au point ou d'améliorer des méthodes de synthèse permettant d'obtenir des méthoxy, éthoxy ou phénoxy-2 dioxolannes substitués en 4 et 5 par un ou plusieurs groupes méthyle ou phényle; l'atome de carbone en 2 porte, outre le groupement alcoxy, soit un atome d'hydrogène, soit un groupe méthyle ou phényle, soit encore un second groupement alcoxy.

Le seul type de synthèse actuellement décrit dans la littérature consiste à faire agir un orthoester sur un diol vicinal en présence d'un catalyseur acide (acides sulfurique, *p*-toluène sulfonique, benzoïque ou trichloracétique), l'équilibre étant déplacé par distillation de l'alcool au fur et à mesure de sa formation; dans certains cas, il est nécessaire d'opérer à une température de 140-150° (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>); les rendements sont souvent faibles par suite soit de la transposition du diol, soit de la dégradation en alcène du dioxolanne obtenu.

Nous avons amélioré les rendements de ce type de condensation en opérant sans catalyseur (méthode 2); cette méthode permet en outre, d'obtenir des alcoxy-2 dioxolannes qu'il n'est pas possible d'atteindre par réaction acido-catalysée.



L'orthoformiate de phényle ne se condense pas avec les diols étudiés, en présence ou en l'absence de catalyseur (sauf synthèse de **24**); nous avons cependant pu obtenir plusieurs phénoxy-2 dioxolannes par réaction d'échange, en l'absence de catalyseur, entre l'éthoxy-2 dioxolanne correspondant et le phénol.



Les microanalyses élémentaires et les spectres IR des produits obtenus sont en accord avec les structures proposées; ces composés ont été identifiés par leurs spectres de RMN, qui seront présentés et discutés dans une publication ultérieure. L'étude des effets à longue distance des groupes alcoxy en 2 sur les protons en 4 et 5 permet de préciser que la configuration du diol de départ est toujours maintenue lors de la condensation; lorsqu'une isomérisation géométrique est possible du fait de l'introduction de substituants en 2, on observe toujours la présence des deux isomères syn et anti.

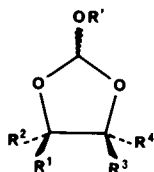
## PARTIE EXPERIMENTALE

avec la collaboration technique de R. Badon

Les orthoesters sont des produits soit commerciaux, soit synthétisés selon des techniques déjà décrites dans la littérature. Nous avons préparé l'orthoacétate de méthyle (12), l'orthobenzoate de méthyle (13), l'orthoformiate de phényle (14).

Les diols vicinaux sont obtenus par des méthodes classiques décrites dans la littérature.

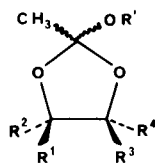
Tableau I



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R'	Méth.	Rdt.	Eb <sup>o</sup> ou F <sup>o</sup>	Formule	Analyse			
										Calcd. %		Tr. %	
										C	H	C	H
1 (a)	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	2	26	Eb <sub>15</sub> = 45	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	46,15	7,75	46,36	7,51
2	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	2	27	Eb <sub>15</sub> = 37	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	50,84	8,53	51,04	8,55
3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	2	39	Eb <sub>15</sub> = 40	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	54,53	9,15	54,46	9,08
4 (a)	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	2	29	Eb <sub>15</sub> = 54	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	54,53	9,15	54,83	9,03
5	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	2	20	Eb <sub>15</sub> = 40	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	54,53	9,15	54,44	9,19
6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	2	65	Eb <sub>15</sub> = 60	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	57,51	9,65	57,43	9,67
7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2	13	Eb <sub>20</sub> = 70	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	59,98	10,07	60,23	10,22
8	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	2	24	Eb <sub>15</sub> = 116	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	66,65	6,71	66,39	6,59
9	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	2	50	Eb <sub>0,5</sub> = 145	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	74,98	6,29	75,08	16,22
10	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	2	51	F = 68	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	74,98	6,29	75,03	6,31
11	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	2	50	Eb <sub>0,6</sub> = 145	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	74,98	6,29	74,73	16,35
12 (a)	H	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1a	43	Eb <sub>760</sub> = 143	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	50,84	8,53	51,04	8,96
13 (a)	CH <sub>3</sub>	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1a 2	47 61	Eb <sub>13</sub> = 49	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	54,53	9,15	54,44	9,26
14	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	67	Eb <sub>22</sub> = 59	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	57,51	9,65	57,74	9,43
15 (a)	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1a 2	47 61	Eb <sub>27</sub> = 73	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	57,51	9,65	57,39	9,83
16	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	60	Eb <sub>27</sub> = 62	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	57,51	9,65	57,50	9,55
17	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	50	Eb <sub>19</sub> = 65	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	59,98	10,07	59,87	10,09
18 (a)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	74	Eb <sub>14</sub> = 73	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	62,04	10,41	62,11	10,54
19 (a)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	77	Eb <sub>14</sub> = 139	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	68,02	7,27	67,99	7,28
20 (a)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	64	Eb <sub>0,6</sub> = 142 F = 35 (P)	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	75,53	6,71	75,53	6,63
21 (a)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1a	15	Eb <sub>0,6</sub> = 150 F = 51 (E) F = 49 (E)	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	75,53	6,71	75,63	6,66
22 (a)	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	60	Eb <sub>0,9</sub> = 150	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	75,53	6,71	75,41	6,67
23 (a)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	27	F = 87 (H)	C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	79,74	6,40	79,65	6,44
24 (a)	H	H	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2	10	Eb <sub>15</sub> = 128	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	65,05	6,07	65,09	6,27
25	CH <sub>3</sub>	H	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3	10	Eb <sub>15</sub> = 126	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	66,65	6,71	66,68	6,82
26	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3	24	Eb <sub>15</sub> = 122	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	68,02	7,27	67,96	7,30
27	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3	26	Eb <sub>15</sub> = 133	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	68,02	7,27	68,11	7,24
28	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3	26	Eb <sub>15</sub> = 130	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	68,02	7,27	67,75	7,30
29	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3	25	Eb <sub>15</sub> = 131	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	69,21	7,74	68,83	7,73
30	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3	24	Eb <sub>15</sub> = 138	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	70,24	8,16	70,00	8,22

(a) Dioxolannes déjà décrits dans la littérature et préparés selon une autre méthode: 1 (1,2,4); 4 (3); 12 (1,2,4,5); 13 (1); 15 (1,6,8); 18 (6,7,8); 19, 20, 21, 22 et 23 (6); 24 (4). (P) pentane; (E) éther de pétrole; (H) hexane.

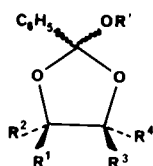
Tableau II



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R'	Méth.	Rdt. %	Eb° ou F°	Formule	Analyse			
										Calcd. % C	H	Tr. % C	H
31 (a)	H	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	57	Eb <sub>24</sub> = 52	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	54,53	9,15	54,37	9,22
32	CH <sub>3</sub>	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	61	Eb <sub>27</sub> = 62	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	57,51	9,65	57,64	9,55
33	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	72	Eb <sub>17</sub> = 52	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	59,98	10,07	60,17	9,98
34	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	25	Eb <sub>19</sub> = 54	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	59,98	10,07	59,75	10,46
35	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	20	Eb <sub>17</sub> = 57	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	59,98	10,07	59,68	10,16
36	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	56	Eb <sub>16</sub> = 64	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	62,04	10,41	61,90	10,45
37	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	58	Eb <sub>26</sub> = 142	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	69,21	7,74	69,50	7,83
38	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	41	F = 36 (E)	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	76,03	7,09	75,88	6,94
39	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	58	F = 87 F = 57 (P)	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	76,03	7,05	75,81	7,10
40	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	35	Eb <sub>0,5</sub> = 147	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	76,03	7,09	75,88	6,94
41	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	30	Eb <sub>0,2</sub> = 160	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	79,97	6,71	80,10	6,53

(a) Dioxolanes déjà décrits dans la littérature et préparés selon une autre méthode: **31** (1,2,4,8,9,11).

Tableau III



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R'	Méth.	Rdt.	Eb° ou F°	Formule	Analyse			
										Calcd. % C	H	Tr. % C	H
42 (a)	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	1b	31	Eb <sub>15</sub> = 125	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	66,65	6,71	66,81	6,57
43	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	1b	53	Eb <sub>15</sub> = 125	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	68,02	7,27	68,31	7,25
44	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	1b	40	Eb <sub>15</sub> = 128	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	69,21	7,74	69,04	7,78
45	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	1b	25	Eb <sub>15</sub> = 130	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	69,21	7,74	69,16	7,54
46	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	1b	18	Eb <sub>15</sub> = 127	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	69,21	7,74	69,37	7,70
47	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	1b	18	Eb <sub>15</sub> = 128	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	70,24	8,16	70,08	8,08
48	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	2	18	F = 123 (E)	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	79,50	6,06	79,22	6,08

(a) Dioxolanes déjà décrits dans la littérature et préparés selon une autre méthode: **42** (4,10).

### Synthèse d' alcoxy-2 dioxolanes-1,3

#### 1. Exemple de condensation acido-catalysée:

(a) en présence d'acide benzoïque:

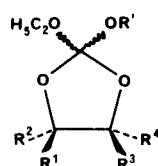
On mélange des quantités équimoléculaires de diol et d'ortho-ester en présence d'acide (4 g par mole). On chauffe à 120-130° pendant deux heures tout en distillant l'alcool formé. Le résidu

est repris par l'éther, puis neutralisé par lavage avec une solution aqueuse de carbonate de sodium à 5%. On sèche sur sulfate de sodium; le solvant évaporé, on purifie le résidu soit par distillation, soit par recristallisation.

(b) en présence d'acide *p*-toluène sulfonique:

On opère comme précédemment en présence de 0,1 g d'acide

Tableau IV



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R'	Méth.	Rdt. %	Eb° ou F°	Formule	Analyse			
										Calcd. % C	Calcd. % H	Tr. % C	Tr. % H
49	H	H	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2	-		C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	produit souillé d'orthocarbonate d'éthyle			
50	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	10	Eb <sub>15</sub> = 152	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	65,53	7,61	65,24	7,65
51	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	12	F = 56 (E.P)	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	72,59	7,05	72,75	6,84
52	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	15	F = 73 (Et.)	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	72,59	7,05	72,48	7,00
53	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	13	Eb <sub>0,1</sub> = 160	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	72,59	7,05	72,80	6,92

*p*-toluène sulfonique par mole. On maintient le chauffage 10 mn à 150° puis on traite le résidu selon la technique précédente.

### 2. Exemple de condensation en milieu neutre:

On mélange des quantités équimoléculaires de diol et d'orthoester. On chauffe deux heures tout en distillant l'alcool formé. Le résidu est purifié soit par distillation, soit par recristallisation. La température de chauffage dépend de la nature de l'orthoester:

- orthoformiate de méthyle: 100 à 110°
- orthoformiate d'éthyle: 120 à 130°
- orthoacétate d'éthyle: 140 à 150°.

### 3. Exemple de réactions d'échange:

On chauffe à 175° pendant 30 mn, tout en distillant l'éthanol, des quantités équimoléculaires de phénol et d'éthoxy-2 dioxolane-1,3 substitué en 4 et 5. On dissout le résidu dans l'éther, lave avec une solution aqueuse de soude à 10% jusqu'à pH basique, puis à l'eau; on sèche sur chlorure de calcium, puis on distille.

### BIBLIOGRAPHIE

- (1) H. Baganz, L. Domaschke, *Chem. Ber.*, **91**, 650 (1958).
- (2) V. G. Mkhitarian, *Zh. Obshch. Khim.*, **10**, 667 (1940).
- (3) N. S. Newman, C. H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 278 (1973).
- (4) C. Altona, A. P. M. Van der Veek, *Tetrahedron*, **24**, 4377 (1968).
- (5) M. Guisnet, I. Plouzenec, R. Maurel, *Compt. Rend.*,

**274 C**, 2102 (1972).

(6) J. S. Josan, F. W. Eastwood, (a) *Aust. J. Chem.*, **21**, 2013 (1968); (b) *ibid.*, **17**, 1392 (1964).

(7) R. C. Mehrota, R. P. Narain, *Indian J. Appl. Chem.*, **28**; 53 (1965).

(8) H. Merwein, K. Bodendenner, P. Borner, F. Kunert, K. Wunderlich, *Ann. Chem.*, **632**, 38 (1960).

(9) P. R. Story, M. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4368 (1954).

(10) A. Rieche, E. Schmitz, H. Beyer, *Chem. Ber.*, **91**, 1942 (1958).

(11) R. A. Braun, *J. Org. Chem.*, **31**, 3828 (1968).

(12) S. M. Mac Elvain, J. T. Venerable, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1661 (1950).

(13) J. W. Scheeren, J. J. H. Van Roy, A. P. M. Van der Veer, *Rec. Trav. Chim.*, **90**, 745 (1971).

(14) H. Stetter, E. Reske, *Chem. Ber.*, **103**, 643 (1970).

### English Summary

2-Methoxy, 2-ethoxy, and 2,2-diethoxy-1,3-dioxolanes, substituted in the 4,5 and in the 2 position by methyl or phenyl groups were obtained by an uncatalyzed reaction between a vicinal diol and an orthoester. An acid catalyst (*p*-toluene sulfonic acid) was necessary in order to obtain the 2-phenyl-2-methoxydioxolanes. 2-Phenoxydioxolanes were prepared by an exchange reaction between phenol and the corresponding 2-ethoxydioxolane.