

· 论 文 ·

Ocotillol 及其差向异构体的合成与形成机制

王文智^{1,2},徐阳荣^{1,2},李新利^{1,2},杨静静^{1,2},孟庆国^{1,2*}(烟台大学¹新型制剂与生物技术药物研究山东省高校协同创新中心;²分子药理和药物评价教育部重点实验室,烟台 264005)

摘要 以 20(S)-原人参三醇[20(S)-PPT]为原料,采用两条路线合成 ocotillol (3) 及其差向异构体(4),并探讨其形成机制。路线 1:以 *m*-CPBA 氧化 20(S)-PPT,制备化合物 3 和 4,收率分别为 44.1% 和 28.6%;路线 2:20(S)-PPT 经乙酰化、*m*-CPBA 氧化和皂化反应,制备化合物 3 和 4,收率分别为 16.4% 和 16.2%。化合物 3 和 4 的形成机制推断如下:1)20(S)-PPT 的分子内氢键导致 C24(25) 双键两侧的化学环境不同,两侧被氧化的概率不等,进而得到不等量的化合物 3 和 4;2)20(S)-PPT 被乙酰化后,不能形成分子内氢键,C24(25) 双键平面两侧的化学环境近乎相同,经 *m*-CPBA 氧化反应、分子内 *S_N2* 反应和皂化反应,最终得到几乎等物质量的化合物 3 和 4。

关键词 ocotillol; 差向异构体; 合成; 形成机制

中图分类号 R914 **文献标志码** A **文章编号** 1000-5048(2016)03-0282-06

doi:10.11665/j.issn.1000-5048.20160305

引用本文 王文智,徐阳荣,李新利,等. Ocotillol 及其差向异构体的合成与形成机制[J]. 中国药科大学学报,2016,47(3):282-287.
Cite this article as: WANG Wenzhi, XU Yangrong, LI Xinli, et al. Synthesis and formation mechanism of ocotillol and its epimer[J]. J China Pharm Univ, 2016, 47(3): 282-287.

Synthesis and formation mechanism of ocotillol and its epimer

WANG Wenzhi^{1,2}, XU Yangrong^{1,2}, LI Xinli^{1,2}, YANG Jingjing^{1,2}, MENG Qingguo^{1,2*}

¹Key Laboratory of Molecular Pharmacology and Drug Evaluation (Yantai University), Ministry of Education; ²Collaborative Innovation Center of Advanced Drug Delivery System and Biotech Drugs in Universities of Shandong, Yantai University, Yantai 264005, China

Abstract Ocotillol (3) and its epimer (4) have been synthesized from 20(S)-protopanaxatriol [20(S)-PPT] via two routes, and their formation mechanism has been speculated. Route 1: Compounds 3 and 4 were obtained from 20(S)-PPT by oxidation with *m*-CPBA at the yield of 44.1% and 28.6%, respectively. Route 2: Compounds 3 and 4 were prepared from 20(S)-PPT by acetylation, oxidation and saponification at the yield of 16.4% and 16.2%, respectively. The formation mechanism of compounds 3 and 4 is speculated as below: 1) The chemical environments of both sides of C24(25) double bond in 20(S)-PPT are different due to the existence of intramolecular hydrogen bond, which led to the different oxidation ratio of the two sides, and the different yields of compounds 3 and 4. 2) There is not intramolecular hydrogen bond in acetylated 20(S)-PPT, and the chemical environments of both sides of C24(25) double bond are similar, which resulted in almost equal yields of compounds 3 and 4 synthesized through oxidation with *m*-CPBA, intramolecular *S_N2* and saponification.

Key words ocotillol; epimer; synthesis; formation mechanism

This study was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 81473104) and the Natural Science Foundation of Shandong Province (No. ZR2012HM036)

奥克梯隆型皂苷(ocotillol type ginsenoside)是侧链含有呋喃环的四环三萜类皂苷,是西洋参的特

征成分,也是鉴别西洋参与人参的显著标志^[1]。在喜马拉雅假人参、竹节参、狭叶竹节参、珠子参、

越南人参等植物中也存在着一些天然奥克梯隆型皂苷^[2]。人参属植物中分布的 ocatillol 型皂苷主要有:奥克梯隆(昔元),拟人参皂苷 F₁₁、RT₅、RT₄、RT₂,越南人参皂苷 R₁、R₂、R₅、R₆、R₁₃ 和珠子参皂 R₁、R₂^[3]。窦德强等^[4]在人参叶中分离得到伪人参皂苷 RT₅,这是迄今在人参中发现的唯一 ocatillol 型皂苷。

在前期研究中,本课题组以强碱降解拟人参皂苷 F₁₁,经硅胶柱色谱得到 ocatillol,X 射线单晶衍射证实其 C20 构型为 S,C24 构型为 R,为二水合物^[5]。研究发现,ocatillol 对急性心肌缺血损伤具有一定的保护作用^[6-7],并能通过增加谷氨酸释放增强神经元活动^[8]。此外,拟人参皂苷 F₁₁对甲基苯丙胺诱导的神经毒性具有有效的保护作用^[9]。在前期研究中,本课题组设计以 20(S)-原人参三醇[20(S)-PPT]为原料,经乙酰化、*m*-CPBA 氧化和皂化反应,得到近乎等物质量的(20S,24R)-达玛-20,24-环氧-3 β ,6 α ,12 β ,25-四醇(3)和(20S,24S)-达玛-20,24-环氧-3 β ,6 α ,12 β ,25-四醇(4)。经 X 射线单晶衍射证实为 C24 差向异构体,化合物 3 的 C24 为 R 构型(图 1),化合物 4 的 C24 为 S 构型(图 2)^[10]。研究表明,化合物 3 具有明显的心肌保护作用,其差向异构体化合物 4 不具有此作用,并且化合物 3 的绝对生物利用度远高于化合物 4,呈现显著立体差异^[11-12]。

刘金平等^[13]以 20(S)-二醇组皂苷 Rg₃、Rh₂、原人参二醇(PPD)为原料,与氧化剂反应,分别得到一种奥克梯隆型新化合物 20(S),24(S)-伪人参皂苷 GQ、HQ、DQ,初步推测了该反应条件下 ocatillol 型皂苷的形成机制(图 3)。在该机制中间体

的¹H NMR 谱中,苯环的 4 个质子与该类化合物 8 个甲基以及 3 和 12 位的特征质子峰面积明显不成比例,且化学位移 δ 3.0~5.2 的图谱杂乱,说明该中间体不正确,该反应机制值得进一步商榷。

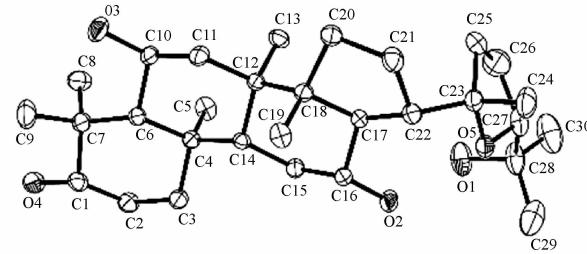


Figure 1 Crystalline structure of compound 3

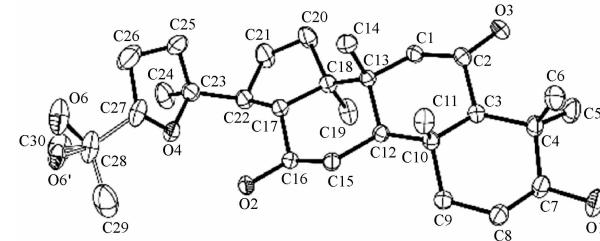


Figure 2 Crystalline structure of compound 4

为进一步研究以达玛烷型人参皂苷合成两种差向异构 ocatillol 型人参皂苷的选择性及可能的反应机制,本课题组参考文献[13]的反应条件,分别以 20(S)-PPD 和 20(S)-PPT 为原料,均得到一对 C24 位 ocatillol 型差向异构体, R 型体与 S 型体的比例均为 3:2。上述实验结果与本课题组前期研究结果^[10]不相同。因此,本课题组开展了多次重复验证性试验,在文献资料的基础上,结合四环三萜类化合物的结构特点,以及本课题组前期开展的相关的 X 射线单晶衍射试验结果,推断出 ocatillol 及其差向异构体的形成机制。

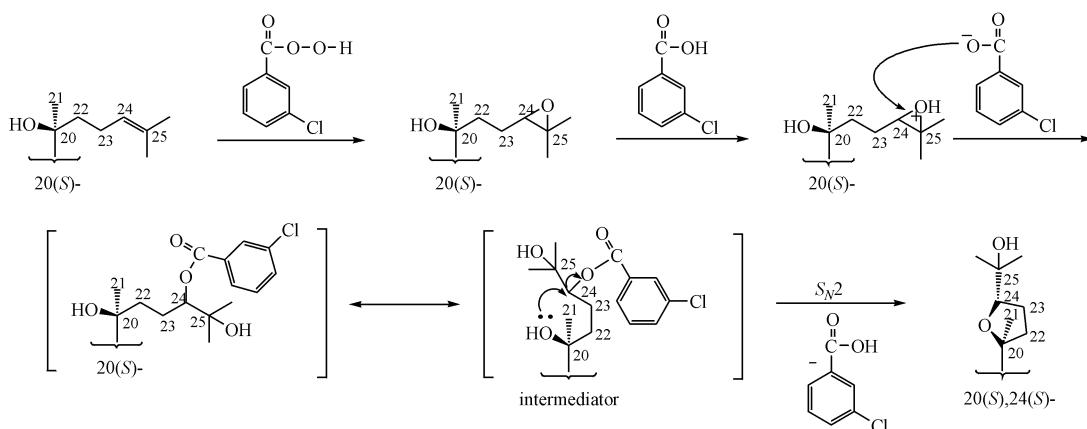
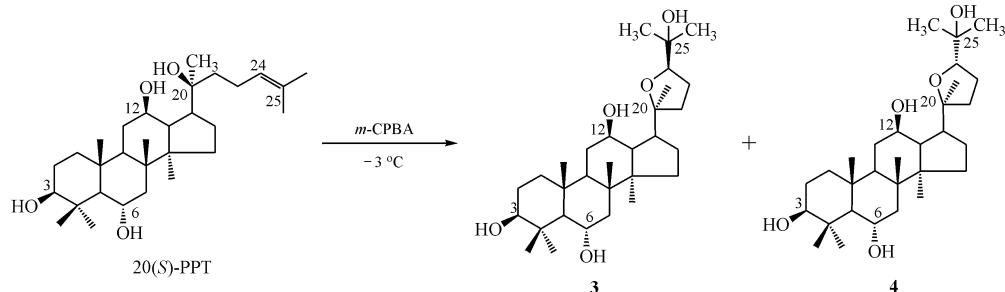


Figure 3 Formation mechanism of ocatillol in literature^[13]

1 合成路线

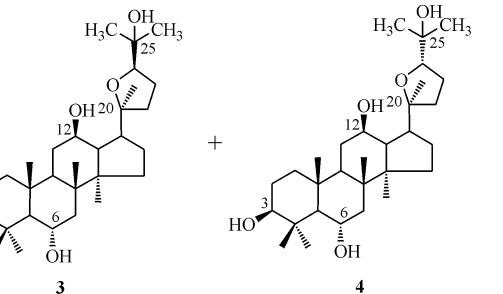
以 20(S)-PPT 为原料, 合成化合物 3 和 4, 见



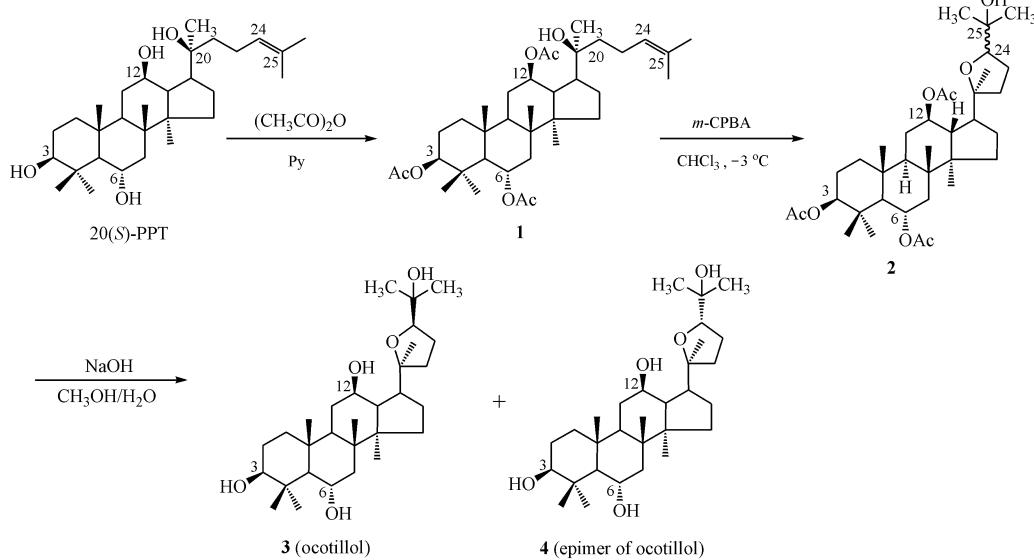
Scheme 1 Synthetic route 1 of compound 3 and 4

20(S)-PPT 经乙酰化、*m*-CPBA 氧化、皂化, 三步反应, 合成化合物 3 和 4, 见合成路线 2。以吡啶为溶剂, 20(S)-PPT 与乙酸酐反应, 得到 3,6,12-三乙酰基原人参三醇(1)。将化合物 1 溶解在氯仿

合成路线 1。20(S)-PPT 在氯仿中经 *m*-CPBA 直接氧化, 经柱色谱后得到化合物 3 和 4, 收率分别为 44.1% 和 28.6%。



中, 经 *m*-CPBA 氧化, 得到 20(S)-20,24-环氧-3,6,12-三乙酰基原人参三醇(2)。以甲醇-水为溶剂, 用氢氧化钠水解化合物 2, 得到化合物 3 和 4, 收率分别为 16.4% 和 16.2%。



Scheme 2 Synthetic route 2 of compound 3 and 4

2 实验部分

2.1 仪器及试剂

20(S)-PPT 为本实验室自制; 其他试剂均为市售分析纯。Avance-400 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司); Mariner 型质谱仪(美国应用生物系统公司); XT3A 显微数字熔点仪(北京市科仪电光仪器厂), 温度未经校正; 薄层色谱板(HSG F254, 烟台大学生物科学与工程研究所); 薄层色谱硅胶(青岛海洋化工有限公司)。

2.2 化学合成

2.2.1 (20S,24R)-达玛-20,24-环氧-3 β ,6 α ,12 β ,25-四醇(3)及其 C24 差向异构体(4)的合成(路线 1) 在 500 mL 反应瓶中加入氯仿 150 mL, 20(S)-PPT(2.70 g, 5.67 mmol), 搅拌至全部溶解。冷却至 -3 °C, 滴加间氯过氧苯甲酸(3.91 g, 22.67 mmol)的氯仿溶液, 恒温反应 6 h, 加入异丙醇(6 mL, 77.86 mmol), 搅拌 30 min, 有机相依次用饱和碳酸氢钠溶液、饱和食盐水洗涤, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 减压蒸干, 得到白色固体。硅胶柱色谱,

用乙酸乙酯重结晶,得化合物**3**,为白色结晶(1.23 g,44.1%):mp 249~250 °C;¹H NMR(400 MHz,CDCl₃) δ : 5.30(1H,td,*J*=3.9,10.4 Hz,C₆-H),4.75(1H,dd,*J*=5.3,8.5 Hz,C₂₄-H),4.42(1H,td,*J*=4.7,10.2 Hz,C₁₂-H),3.60(1H,dd,*J*=5.0,11.6 Hz,C₃-H),1.20(3H,s,C₂₈-CH₃),1.16(3H,s,C₂₇-CH₃),1.14(3H,s,C₂₉-CH₃),1.12(3H,s,C₂₆-CH₃),1.08(3H,s,C₂₁-CH₃),1.02(3H,s,C₁₈-CH₃),0.91(3H,s,C₁₉-CH₃),0.88(3H,s,C₃₀-CH₃);ESI-MS, *m/z*: 493.47[M+H]⁺, 457.77[M-2H₂O+H]⁺。

同时得到化合物**4**,为白色结晶(0.80 g,28.6%):mp 263~264 °C;¹H NMR(400 MHz,CDCl₃) δ : 4.10(1H,td,*J*=3.6,10.4 Hz,C₆-H),3.86(1H,dd,*J*=6.8,8.4 Hz,C₂₄-H),3.52(1H,td,*J*=4.4,10.4 Hz,C₁₂-H),3.17(1H,dd,*J*=4.8,11.6 Hz,C₃-H),1.30(3H,s,C₂₈-CH₃),1.26(3H,s,C₂₆-CH₃),1.25(3H,s,C₂₉-CH₃),1.06(3H,s,C₂₇-CH₃),1.04(3H,s,C₂₁-CH₃),0.96(3H,s,C₁₈-CH₃),0.91(3H,s,C₁₉-CH₃),0.88(3H,s,C₃₀-CH₃);ESI-MS, *m/z*: 493.47[M+H]⁺, 457.46[M-2H₂O+H]⁺。

2.2.2 (20*S*,24*R*)-达玛-20,24-环氧-3 β ,6 α ,12 β ,25-四醇(**3**)及其C24差向异构体(**4**)的合成(路线2)

3,6,12-三乙酰基原人参三醇(**1**) 在250 mL反应瓶中加入吡啶90 mL和DMAP(192 mg,1.55 mmol),再加入20(*S*)-PPT(7.20 g,2.65 mmol),搅拌至全溶,加入乙酸酐(8.64 mL,7.52 mmol),室温反应100 min,减压浓缩,加入乙酸乙酯,转移至分液漏斗中,有机相依次用1 mol/L盐酸、水和饱和食盐水各洗一次,无水硫酸钠干燥,减压蒸干,经硅胶柱色谱,得到无色半固体**1**(4.59 g,57.6%):¹³C NMR(100 MHz,CDCl₃) δ : 170.7,170.0,169.5,131.2,125.0,83.6,79.9,75.9,70.2,58.6,52.9,52.4,49.3,44.4,42.2,40.5,39.2,38.1,37.5,36.0,31.2,30.2,28.0,26.9,26.2,25.7,23.1,22.2,21.8,21.4,21.1,17.6,17.2,17.1,16.8,16.7;ESI-MS, *m/z*: 585.5[M-H₂O+H]⁺, 525.48[M-H₂O-CH₃COOH+H]⁺, 465.44[M-H₂O-2CH₃COOH+H]⁺, 405.40[M-

H₂O-3CH₃COOH+H]⁺。

20(*S*)-20,24-环氧-3 β ,6 α ,12 β -三乙酰基原人参三醇(**2**) 在50 mL反应瓶中加入氯仿10 mL,化合物**1**(3.83 g,6.36 mmol),搅拌至全部溶解,冷却至-3 °C,滴加间氯过氧苯甲酸(3.27 g,18.97 mmol)的氯仿溶液,反应2 h。加入异丙醇(5 mL,64.88 mmol),搅拌30 min,有机相依次用饱和碳酸氢钠溶液、饱和食盐水洗涤,无水硫酸钠干燥,过滤,减压蒸干,得到白色固体3.44 g,硅胶柱色谱,用乙酸乙酯重结晶,得到化合物**2**,为白色结晶(3.20 g,81.4%):mp 205~206 °C;¹³C NMR(100 MHz,CDCl₃) δ : 170.7,170.3,170.0,85.5,85.3,79.9,75.9,70.2,70.2,55.5,52.1,51.8,49.0,45.8,42.1,40.4,39.2,38.0,37.6,37.6,31.0,30.2,28.1,27.7,26.8,25.5,24.1,23.0,22.7,22.0,21.8,21.7,17.4,17.3,16.9,16.7;ESI-MS, *m/z*: 619.54[M+H]⁺, 559.50[M-CH₃COOH+H]⁺, 499.45[M-2CH₃COOH+H]⁺, 481[M-2CH₃COOH-H₂O+H]⁺, 439.40[M-3CH₃COOH+H]⁺, 421.39[M-3CH₃COOH-H₂O+H]⁺。

化合物**3**及其C24差向异构体**4** 在50 mL反应瓶加入甲醇24 mL,水2 mL,化合物**2**(2.48 g,4.53 mmol),再加入氢氧化钾(1.60 g,28.61 mmol),加热至100 °C,搅拌,反应30 min,补加氢氧化钾(520 mg,9.29 mmol),再反应1 h,减压浓缩,加入适量水,出现大量白色沉淀,抽滤,得到白色固体1.68 g,硅胶柱色谱,用乙酸乙酯重结晶,得到化合物**3**,为白色结晶(0.80 g,收率34.9%):mp 249~250 °C;¹H NMR(400 MHz,CDCl₃) δ : 5.30(1H,td,*J*=3.9,10.4 Hz,C₆-H),4.75(1H,dd,*J*=5.3,8.5 Hz,C₂₄-H),4.42(1H,td,*J*=4.7,10.2 Hz,C₁₂-H),3.60(1H,dd,*J*=5.0,11.6 Hz,C₃-H),1.20(3H,s,C₂₈-CH₃),1.16(3H,s,C₂₇-CH₃),1.14(3H,s,C₂₉-CH₃),1.12(3H,s,C₂₆-CH₃),1.08(3H,s,C₂₁-CH₃),1.02(3H,s,C₁₈-CH₃),0.91(3H,s,C₁₉-CH₃),0.88(3H,s,C₃₀-CH₃);ESI-MS, *m/z*: 493.47[M+H]⁺, 457.77[M-2H₂O+H]⁺。同时得到化合物**4**,为白色结晶(0.78 g,34.6%):mp 263~264 °C;¹H NMR(400 MHz,CDCl₃) δ : 4.10(1H,td,*J*=3.6,10.4 Hz,C₆-H),3.86(1H,dd,*J*=6.8,8.4 Hz,C₂₄-H),3.52(1H,td,*J*=4.4,

10.4 Hz, C₁₂-H), 3.17 (1H, dd, *J* = 4.8, 11.6 Hz, C₃-H), 1.30 (3H, s, C₂₈-CH₃), 1.26 (3H, s, C₂₆-CH₃), 1.25 (3H, s, C₂₉-CH₃), 1.06 (3H, s, C₂₇-CH₃), 1.04 (3H, s, C₂₁-CH₃), 0.96 (3H, s, C₁₈-CH₃), 0.91 (3H, s, C₁₉-CH₃), 0.88 (3H, s, C₃₀-CH₃); ESI-MS, *m/z*: 493.47 [M + H]⁺, 457.46 [M - 2H₂O + H]⁺。

2.3 Ocotillol 及其差向异构体的形成机制

烯烃与过氧酸反应,形成的环氧化合物具有立体专一性,由于反应是通过亲电进攻进行的,导致了氧原子对双键的顺式加成,过氧酸从空间阻碍较小的一侧进攻烯烃,主要生成受阻较小的环氧化合物中间体^[14]。以二氯甲烷作溶剂,*m*-CPBA 氧化烯丙醇类化合物时,会产生两种立体构型的环氧乙烷衍生物,且两种环氧乙烷衍生物的比例因双键上取代基的不同而有较大差异^[15]。环氧化合物开环反应是一种特殊的亲核取代反应,酸性条件下按 *S_N2* 机制进行,所以,亲核试剂总是从离去基团(氧桥)的背面进攻中心碳原子,导致中心碳原子构型改变。

X 射线单晶衍射数据表明^[16-18],20 位羟基的氧原子与 12 位羟基的氢原子形成分子内氢键,化合物 3 和 4 均存在分子间和分子内氢键,而化合物 4 的 3、6、12 羟基乙酰化物只存在分子间 O-H···O

氢键,表明 12 位羟基乙酰化后,不能形成分子内氢键。

以 *m*-CPBA 直接氧化 20(S)-PPT,12 位羟基的氢原子与 20 位羟基的氧原子形成分子内氢键,C24(25)双键平面两侧的化学环境不同,*m*-CPBA 从两侧氧化双键的概率不同,生成不等量的 C24 差向异构 24,25-环氧乙烷中间体。在酸性条件,该环氧中间体不稳定,氧原子容易接受一个质子,生成佯盐,24 位碳原子的正电荷密度增大,20 位羟基进攻空间位阻较小的 24 位碳原子,经分子内 *S_N2* 反应,得到不等量的化合物 3 和 4。

20(S)-PPT 乙酰化后,12 位的羟基被乙酰化,20 位羟基的氢原子不能够与 12 位羟基的氧原子形成分子内氢键,双键平面两侧的化学环境基本相同,*m*-CPBA 从两侧氧化双键的概率几乎均等,进一步经分子内 *S_N2* 反应,得到等量和极性均相同的 C24 差向异构体 2,经皂化反应脱除乙酰基,得到等量的化合物 3 和 4。

基于上述 ocotillol 及其差向异构体的合成实验结果,结合烯烃双键环氧化反应和 *S_N2* 反应特点,以及前期研究开展的相关的 X 射线单晶衍射试验数据,推断出该反应条件下差向异构体 3 和 4 的形成机制,见图 4。

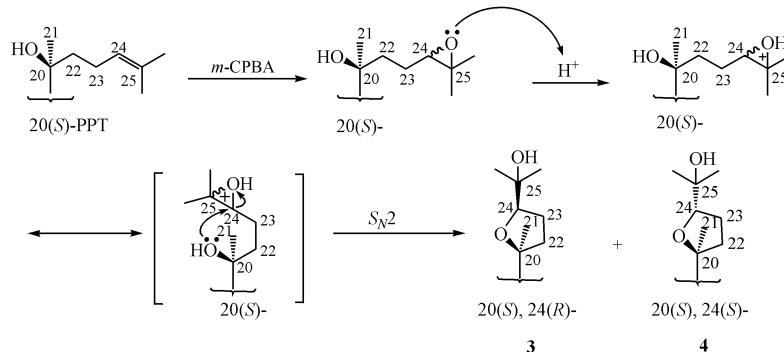


Figure 4 Formation mechanism of C24 epimers

3 结 论

以 20(S)-PPT 为原料,经 *m*-CPBA 直接氧化合成化合物 3 和 4,产率分别为 44.1% 和 28.6%,明显高于 20(S)-PPT 经乙酰化、*m*-CPBA 氧化、皂化三步反应合成化合物 3 和 4 的产率(分别为 16.4% 和 16.2%)。推断并提出了差向异构体 3

和 4 的形成机制:① *m*-CPBA 首先选择性氧化 C24(25)位的双键,生成一对 C24 差向异构的 24,25-环氧乙烷中间体;②在酸性条件下,氧原子质子化生成佯盐,使碳氧键极性增强,有利于 20 位羟基进攻空间位阻较小且正电荷密度更高的 24 位碳原子,经分子内 *S_N2* 反应,形成 20,24-四氢呋喃环,得到差向异构体 3 和 4。

参考文献

- [1] Li YX, Liu SF, Wang XN. Pseudoginsenoside F11—an outstanding symbol to distinguish ginseng (*Panax ginseng*) from American ginseng (*P. Quinquefolius*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1995, **26** (10):540 – 541.
- [2] Zhang JT. *The Chemistry, Metabolism and Biological Activities of Ginseng* (人参冠百草-人参化学、生物学活性和药代动力学研究进展) [M]. Beijing: Beijing Chemical Industry Press. 2008:45.
- [3] Zhang QH, Lu D, Li PY, et al. Review on the study of ocatillol-type saponins [J]. *Ginseng Res* (人参研究), 2011(4):47 – 51.
- [4] Dou DQ, Chen YJ, Ren J, et al. Ocatillone-type ginsenoside from leaves of *Panax ginseng* [J]. *J Chin Pharm Sci* (中国药学英文版), 2002, **11** (4):119 – 121.
- [5] Meng QG, Liu LD, Guo HM, et al. (3R,6R,12R,20S,24S)-20, 24-Ep-oxy-dammarane-3, 6, 12, 25-tetraol dihydrate [J]. *Acta Crystallogr E*, 2010, **66** (12):o3210.
- [6] Yu C, Fu F, Yu X, et al. Cardioprotective effect of ocatillol, a derivate of pseudoginsenoside F11, on myocardial injury induced by isoproterenol in rats [J]. *Arzneimittel-Forsch*, 2007, **57** (9): 568 – 572.
- [7] Fu X, Kong L, Tang M, et al. Protective effect of ocatillol against doxorubicin-induced acute and chronic cardiac injury [J]. *Mol Med Rep*, 2014, **9** (1):360 – 364.
- [8] Wang ZJ, Sun L, Peng W, et al. Ginseng derivative ocatillol enhances neuronal activity through increased glutamate release: a possible mechanism underlying increased spontaneous locomotor activity of mice [J]. *Neuroscience*, 2011, **195**:1 – 8.
- [9] Liu YL, Wu CF. The study on the protect effect of PF11 on MA-induced neurotoxicity [C]. //Proceedings of 7th National Conference on Drug Dependence (第七届全国药物依赖性学术会议论文摘要汇编), 2003:24.
- [10] Meng QG, Bi Y, Wang L, et al. Synthesis, structural determination of a new ocatillol derivative and its epimer [J]. *Lett in Org Chem* 2011, **8** (9):682 – 685.
- [11] Han B, Meng QG, Li Q, et al. Effect of 20 (S)-protopanaxatriol and its epimeric derivatives on myocardial injury induced by isoproterenol [J]. *Arzneimittel-Forsch* 2011, **61** (3):148 – 152.
- [12] Wang W, Wu X, Wang L, et al. Stereoselective property of 20 (S)-protopanaxadiol ocatillol type epimers affects its absorption and also the inhibition of p-glycoprotein [J]. *PLoS One*, 2014, **9** (6):e98887.
- [13] Liu JP. Studies on isolation, structure modification and pharmacological activities of saponins from the leaves and stems of *Panax quiquefolium* L. cultivated in China (国产西洋参茎叶皂苷分离-结构修饰及其生物活性研究) [D]. Shenyang: Shenyang Pharmaceutical University, 2005.
- [14] Xin BW, Zhang XL. Stereochemistry of olefin epoxidation [J]. *Tianjin Chem Ind* (天津化工), 1998(4):9 – 11.
- [15] Walder A, Avelino C, TIndrasena R, et al. Diastereoselective catalytic epoxidation of chiral allylic alcohols by the TS-1 and Ti- β zeolites: evidence for a hydrogen-bonded, peroxy-type loaded complex as oxidizing species [J]. *J Org Chem*, 1997, **62** (11): 3631 – 3637.
- [16] Meng QG, Tan WJ, Hou GG, et al. Synthesis and structural characterization of two epimers driven from 20 (S)-protopanaxadiol [J]. *J Mol Struct*, 2013, **1054/1055**:1 – 5.
- [17] Zhang L, Guo HM, Li WJ, et al. (3R,6R,12R,20S,24R)-20, 24-Epoxydammarane-3, 6, 12, 25-tetraol [J]. *Acta Crystallogr E*, 2011, **67** (4):o846.
- [18] Guo HM, Wang L, Wang N, et al. (3R,6R,12R,20S,24S)-3, 6, 12-Triacetyl-20, 24-ep-oxy-dammarane-3, 6, 12, 25-tetra-ol [J]. *Acta Crystallogr E*, 2010, **67** (1):o59.