

铜(II)催化的吲哚与四取代 D-A 环丙烷[3+2]开环/环化反应

严文广 王盼 王丽佳 孙秀丽* 唐勇*

(中国科学院上海有机化学研究所 金属有机化学国家重点实验室 上海 200032)

摘要 D-A 环丙烷在 Lewis 酸的活化作用下, 形成 1,3-两性离子中间体, 可以发生[3+n]形式环加成反应构建多元碳(杂)环、并环结构, 已成为有机反应中一类重要的合成砌块。利用 Cu(II)/BOX 为催化剂, 首次实现了吲哚与四取代 D-A 环丙烷的[3+2]环化反应, 抑制了最常见的傅-克反应副产物, 以最高 91%的产率和 >20/1 的非对映选择性, 简单高效、原子经济性地构建了吲哚并五元碳环结构骨架, 在五元环上可以一次性引入三个季碳中心。对含有不同取代基的吲哚、色胺、色醇及各类四取代 D-A 环丙烷都能取得很好的结果, 为一些天然产物核心骨架的构建提供了新的方法。

关键词 D-A 环丙烷; 吲哚; 环加成; 季碳; 双噁唑啉

Copper Catalyzed [3+2] Annulation of Indoles with 1,1,2,2-Tetrasubstituted Donor-Acceptor Cyclopropanes

Yan, Wen-Guang Wang, Pan Wang, Lijia Sun, Xiu-Li* Tang, Yong*

(State Key Laboratory of Organometallic Chemistry, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032)

Abstract D-A cyclopropanes have emerged as versatile synthons for construction of carbocycles and heterocycles via a [3+2] annulation reactions, and have been used in the total synthesis of natural products. Recently, it has been witnessed tremendous progress within the area of transformation of 2-monosubstituted-cyclopropane-1,1-diester. However, cyclopropane-1,1-diester with full substitution at the donor site have not been well explored. C2, C3-fused indolines are widely existed in a plenty of natural products and biologically active compounds, and have been the synthetic targets for decades. Among the various approaches to access these important structural motifs, the cyclopentannulation of indoles with Donor-Acceptor (D-A) cyclopropanes, represents a concise, economical and effective method. Previously, we have developed a highly diastereo- and enantioselective BOX/Cu(II) catalyzed C2, C3-cyclopentannulation of indoles with 2-monosubstituted-cyclopropane-1,1-diester, a facile access to a series of enantioenriched cyclopenta-fused indoline products. As our further studies, Lewis acid catalyzed [3+2] annulation of indoles with 1,1,2,2-tetrasubstituted D-A cyclopropanes was reported in this paper. This annulation method of C3-substituted indoles with quaternary donor site D-A cyclopropanes yielded C2, C3-fused indolines, bearing three quaternary stereocentres on the newly built cyclopentane ring without the formation of the common Friedel-Crafts byproducts. The ester groups on cyclopropane, ligand, and protection group of indole have great influence on both yield and *dr* selectivity. Thus, the reaction between indole (**1b**, -NMe) and cyclopropane **2** (CO₂R²=CO₂CH₂CF₃) can give the highest yield and the best *dr* in the presence of 10 mol% BOX/Cu(SbF₆)₂ in DCM, which is prepared *in situ*. Under the optimal conditions, the [3+2] annulation reacts smoothly with a wide range of substituted indole derivatives and D-A cyclopropanes, giving the desired products in up to 91% yield with up to >20/1 diastereoselectivity. The relative configuration of the products is determined by X-ray crystallographic analysis of the major diastereoisomer of **3b**. The general experimental procedure for the [3+2] annulations is shown below: A mixture of CuBr₂ (0.02 mmol), AgSbF₆ (0.04 mmol), and bisoxazoline (**L**, 0.024 mmol) in DCM (1 mL) was stirred at room temperature for 3 h under the atmosphere of nitrogen. Then, the mixture was cooled to 0 °C for 20 min and the cyclopropane **1** (0.2 mmol) and the indole derivative **2** (0.4 mmol) in 1 mL DCM were added to the mixture of catalyst via a syringe. After the reaction was complete (monitored by TLC), the reaction was filtered through a glass funnel with thin layer (20 mm) of silica gel (100~200 mesh) and eluted with DCM (approx 100 mL). The filtrate was concentrated under reduced pressure. After the determination of the diastereoselectivity by ¹H NMR, the residue was purified by flash chromatography to afford the product **3**.

Keywords Donor-Acceptor (D-A) cyclopropane; indole; annulation; quaternary center; bis-oxazoline

* E-mail: xlsun@sioc.ac.cn; tangy@sioc.ac.cn

Received April 7, 2017; published June 12, 2017.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21421091 and 21432011), the National Basic Research Program of China (973 Program) (No. 2015CB856600), the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB20000000), the Youth Innovation Promotion Association CAS (No. 2017301) and the Natural Science Foundation of Shanghai (No. 17ZR1436900).

项目受国家自然科学基金(Nos. 21432011, 21421091)、国家重点基础研究发展计划项目(973 项目, No. 2015CB856600)、中国科学院战略性先导科技专项(B类)资助(No. XDB20000000)、中国科学院青年促进会(No. 2017301)以及上海市自然科学基金(No. 17ZR1436900)资助。

1 引言

Donor-Acceptor 环丙烷(D-A 环丙烷)是一类最小的饱和碳环, 由于其邻位供电子和拉电子基团之间的“推-拉”作用, 在 Lewis 酸的活化作用下, 可以形成 1,3-两性离子中间体, 发生多种形式的反应, 例如接受亲核试剂、亲电试剂的进攻, 与不饱和化合物发生[3+2]形式环加成反应, 重排反应等(图 1)^[1]. 最重要的是, D-A 环丙烷可以通过[3+n]环加成反应来构建多元碳(杂)环、并环结构, 使其成为有机反应中一类重要的合成砌块, 被广泛应用于天然产物的合成中^[2].

近年来, 基于 1,1-偕二酯基-2 位单取代的 D-A 环丙烷的合成方法学取得了飞速的发展, 为环状和杂环化合物的合成提供了一条简单、高效的合成途径, 但对于推电子基团位点双取代的 D-A 环丙烷(四取代 D-A 环丙烷)可能因位阻较大而研究较少^[3b,3p,4]. 该类四取代的环丙烷与亲核试剂的开环反应, 可以产生新的季碳中心, 为季碳中心的构建提供新的途径.

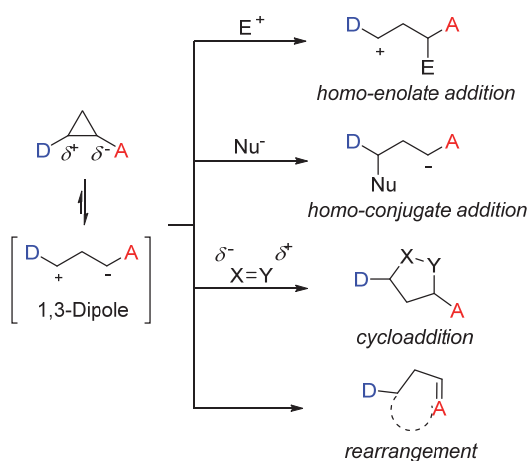


图 1 D-A 环丙烷的反应性能
Figure 1 Reactivity of D-A cyclopropanes.

吲哚并五元碳环结构是一类非常重要生物碱的核心结构单元, 广泛存在于多种天然产物中^[5](图 2). 发展原子经济性好、催化的、立体选择性的方法来构建此类结构骨架一直受到合成化学家们的关注, 而通过吲哚与环丙烷开环/环化的策略具有简捷高效的特点^[6]. 我们在 D-A 环丙烷的反应研究中, 实现了 2-取代-1,1-双酯基 D-A 环丙烷与吲哚的不对称[3+2]环加成反应, 以最高 98%的产率, 大于 50/1 *dr* 和 96% *ee* 得到吲哚并五元碳环结构骨架的化合物^[3f]. 在此研究基础上, 我们对吲哚与 2,2-二取代-1,1-双酯基 D-A 环丙烷的[3+2]开环/环化反应进行了探索, 实现了一步构建吲哚并五元碳环结构, 在新形成的五元环上构建三个季碳中心(图 3). 本文将报道初步的研究结果.

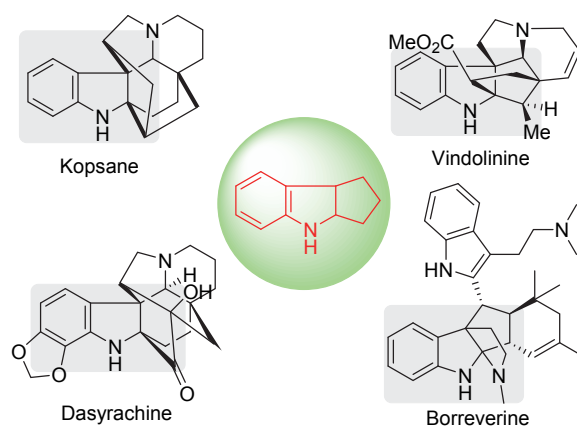


图 2 与氢化吲哚相关的部分天然产物
Figure 2 Selected natural products with indoline cores

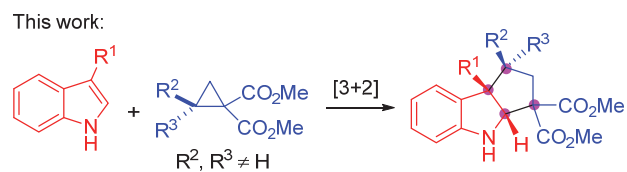


图 3 吲哚与四取代 D-A 环丙烷[3+2]开环/环化反应
Figure 3 [3+2] annulation of indoles with quaternary donor site cyclopropanes

2 结果与讨论

2.1 反应条件优化

2.1.1 反应溶剂及四取代 D-A 环丙烷酯基大小对反应的影响

首先我们以 *N*-苄基 3-甲基吲哚(**1a**)和 2,2-二取代-1,1-双酯基 D-A 环丙烷 **2** 为模板底物进行了反应条件的优化. 在该反应中, 由于吲哚对环丙烷的傅-克开环反应为主要副产物, 且存在环丙烷自身开环聚合的副反应, 因此目标产物的产率较低. 为了抑制副反应, 提高目标产物的产率和非对映选择性, 我们在进行了一系列初步尝试后, 选用较好的六氟铈酸铜为 Lewis 酸, 研究了反应的溶剂及四取代 D-A 环丙烷上酯基的大小对反应的影响(表 1).

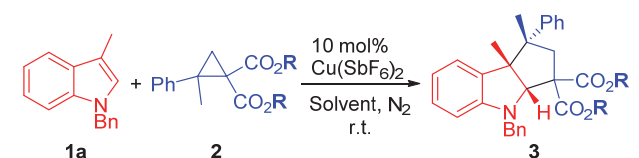
当使用二氯甲烷为溶剂时, 能取得 60%的产率, *dr* 值为 64/36(表 1, Entry 1); 使用 1,2-二氯乙烷和氯仿时, 反应的产率都明显降低, 但在氯仿中能取得 67/33 的 *dr* 值(Entries 2, 3); 使用四氢呋喃时, 产率仅为 13%, *dr* 值仅为 50/50 (Entry 4); 使用甲苯时, 产率也并不理想 (Entry 5); 而当使用氯苯为反应溶剂时, 能取得 61%的产率, 但非对映选择性相对于二氯甲烷为溶剂时略有降低(Entry 6); 使用乙腈时, 反应速率太慢, 环丙烷转化率较低, 只有少量产物生成(Entry 7); 使用硝基甲烷时, 产率也不理想(Entry 8). 通过以上反应溶剂的研究确定

卤代烷类溶剂二氯甲烷效果最好。

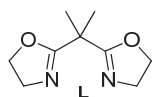
随后对环丙烷上的酯基进行了考察。将环丙烷上的酯基由甲酯换成苄酯时,反应产率和非对映选择性都略有提高(Entry 9);当变为新戊酯时,尽管能取得 80/20 的 *dr* 值,但产率仅为 20% (Entry 10);当使用三氟乙酯时,反应的活性大幅度提高,能取得 79% 的产率, 70/30 的 *dr* 值(Entry 11)。在使用三氟乙酯的环丙烷时,通过进一步降低反应温度使傅-克反应得到进一步抑制,反应产率可以提高至 89%, *dr* 值依然保持在 70/30 (Entry 12);在加入消旋双噁唑啉配体 **L**^[7]后,尽管只能取得 32% 的产率,但能取得最好 90/10 的 *dr* 值(Entry 13)。在此研究的基础上,我们能够在保持较好的非对映选择性条件下,通过改变吲哚上的保护基来提高产物的产率和选择性,并抑制副产物的生成。

表 1 反应溶剂及四取代 D-A 环丙烷酯基大小对反应的影响

Table 1 Effects of ester groups in cyclopropane



Entry ^a	R	Solvent	Time/h	Conv. ^b /%	Yield ^c /%	<i>dr</i> ^d
1	Me	DCM	19	>99	60	64/36
2	Me	DCE	24	80	32	57/43
3	Me	CHCl ₃	15	80	36	67/33
4	Me	THF	20	>99	13	50/50
5	Me	PhCH ₃	22	>99	46	63/37
6	Me	PhCl	20	>99	61	62/38
7	Me	CH ₃ CN	22	38	trace	—
8	Me	CH ₃ NO ₂	19	>99	29	66/34
9	Bn	DCM	22	>99	68	67/33
10	CH ₂ <i>t</i> -Bu	DCM	24	>99	20	80/20
11	CH ₂ CF ₃	DCM	21	91	79	70/30
12 ^e	CH ₂ CF ₃	DCM	21	97	89	70/30
13 ^{e,f}	CH ₂ CF ₃	DCM	21	>99	32	90/10



^a Reaction conditions: **1a** (0.30 mmol), **2** (0.20 mmol), CuBr₂ (0.02 mmol), AgSbF₆ (0.04 mmol), in 2.0 mL of solvent at room temperature under N₂ atmosphere. ^b Determined by ¹H NMR spectroscopy of the crude reaction mixture with 1,1,2,2-tetrachloroethane as internal standard. ^c Isolated yield. ^d The diastereomeric ratio (*dr*) was determined by ¹H NMR spectroscopy of the crude reaction mixture. ^e The reaction was carried out at 0 °C; ^f **L** was used as the ligand, M/L = 1/1.2.

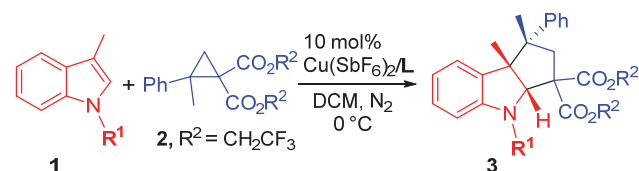
2.1.2 吲哚上不同保护基对反应的影响

当吲哚 N 上取代基由苄基变为甲基时,在粗产物的 NMR 谱图中观察不到傅-克烷基化副产物,反应的产率

提高至 76%, *dr* 值保持在 90/10(表 2, Entry 1 vs. 2)。使用甲基保护的吲哚,提高其用量至 2 当量时,反应的产率也可提高到 79%, *dr* 值提高到 91/9 (Entry 3);如果使用不带保护基的吲哚,反应产率和 *dr* 值都不太理想(Entry 4)。

表 2 吲哚上不同保护基对反应的影响

Table 2 Effect of protecting groups on the indole substrate



Entry ^a	R ¹	Conv. ^b /%	Yield ^c /%	<i>dr</i> ^d
1	Bn (1a)	>99	32	90/10
2	Me (1b)	>99	76	90/10
3 ^e	Me (1b)	>99	79	91/9
4	H (1c)	>99	65	70/30

^a Reaction conditions: **1/2** = 1.5/1, **1** (0.30 mmol), **2** (0.20 mmol), CuBr₂ (0.02 mmol), AgSbF₆ (0.04 mmol), **L** (0.024 mmol), in 2.0 mL of DCM at 0 °C under N₂ atmosphere. ^b Determined by ¹H NMR spectroscopy of the crude reaction mixture with 1,1,2,2-tetrachloroethane as internal standard. ^c Isolated yield. ^d The diastereomeric ratio (*dr*) was determined by ¹H NMR spectroscopy of the crude reaction mixture. ^e **1/2** = 2/1.

2.2 底物普适性研究

通过对反应条件的详细优化,确定了吲哚与四取代 D-A 环丙烷[3+2]开环/环化反应的最优条件,使用酯基为三氟乙酯的四取代 D-A 环丙烷,现场生成的 10 mol% Cu(SbF₆)₂/L 为催化剂,二氯甲烷为溶剂,0 °C 条件下反应。在此最优条件下,对底物普适性进行了研究。

首先,对吲哚底物进行了普适性研究(图 4)。相较于吲哚,4-Me 吲哚底物(**3b**)反应活性增加, *dr* 值提高到大于 95/5;当在吲哚 5 位引入氯时,反应也能很好的进行(**3c**);当在吲哚底物 5 位引入供电子基团 5-Me, 5-OMe 时,反应速率加快,可以取得优秀的产率和非对映选择性(**3d**, **3e**);当在吲哚 6 位引入吸电子、给电子基团时,反应也能顺利进行(**3f**, **3g**);而当使用 7-Me 吲哚时,可能由于反应过程中两个非对映异构体能垒相差不大,非对映选择性降低, *dr* 值仅为 70/30 (**3h**)。对于吲哚 3 位烯丙基取代的底物,能够取得 87% 的产率, 78/22 的 *dr* 值(**3i**);色胺类底物在 -40 °C 反应时,能取得 73% 的产率, 78/22 的 *dr* 值(**3j**);保护的色醇类底物也能很好的适应该反应,取得 64% 的产率和 93/7 的 *dr* 值(**3k**)。

在完成了对吲哚底物普适性研究后,接下来对不同取代的 D-A 环丙烷的普适性也进行了研究(图 5)。这类富电子的四取代 D-A 环丙烷反应活性较高,在 0 °C 反应时副产物较多,为了抑制副反应,提高目标产物的产率,将反应温度降低至 -20 ~ -40 °C。对于噻吩基、呋喃基取代的 D-A 环丙烷,反应都能非常顺利进行,取

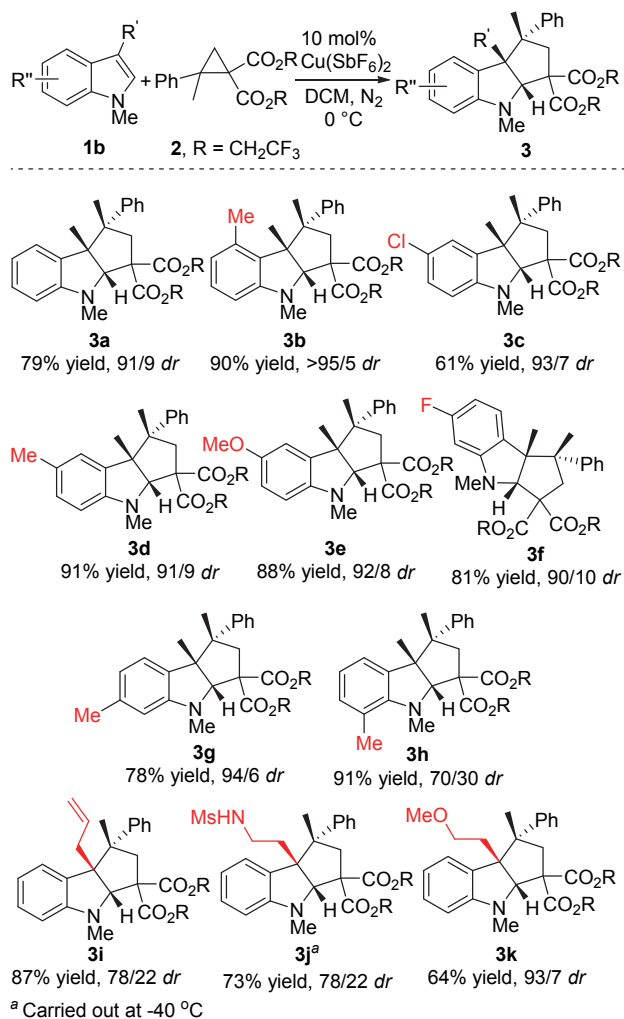


图4 吲哚底物普适性研究

Figure 4 Substrates scope of indoles

得优秀的产率和中等的非对映选择性(3l, 3m); 对于邻苯二甲酰胺取代的环丙烷, 反应也能取得优秀的产率和非对映选择性(3n); 对于肉桂基取代的环丙烷, 也能取得 87%的产率和 76/24 的 *dr* 值(3o); 同时吲哚三位烯丙基取代的吲哚底物(3p, 3q)都能与此类富电子环丙烷反应, 其中产物 3q 能取得 >95/5 的 *dr* 值。

2.3 产物的单晶结构及相对构型的确定

为了确定产物的相对构型, 我们培养了产物 3b 的主要异构体的单晶. 利用 X 射线单晶衍射的方法确定了产物的相对构型. 单晶分析结果显示, 吲哚 3 位的甲基与 2 位的氢处于同侧(图 6).

3 结论

我们利用 Cu(II)/BOX 作催化剂, 首次实现了吲哚与四取代 D-A 环丙烷的 [3+2] 环加成反应, 对芳环上含有不同取代基的吲哚、色胺、色醇和各类四取代 D-A 环丙烷, 都能以优秀的产率和中等到优秀的非对映选择性

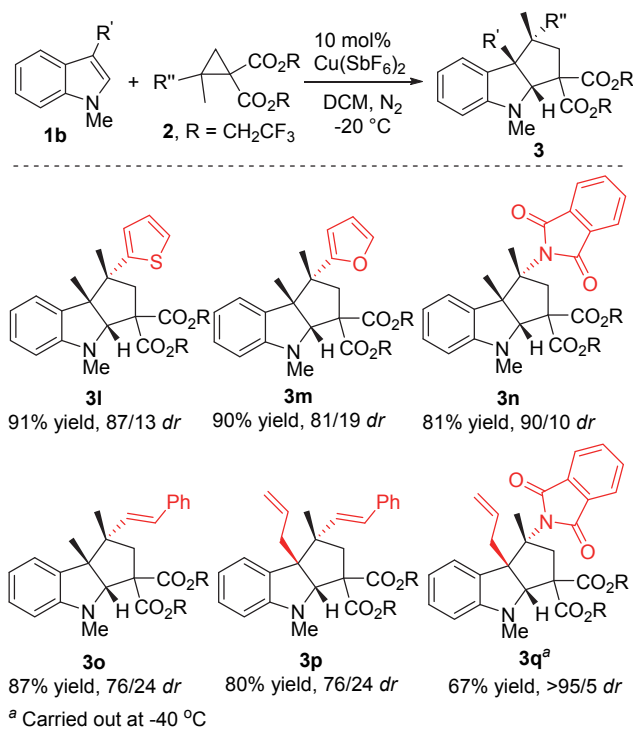


图5 四取代 D-A 环丙烷底物普适性研究

Figure 5 Substrates scope of cyclopropanes

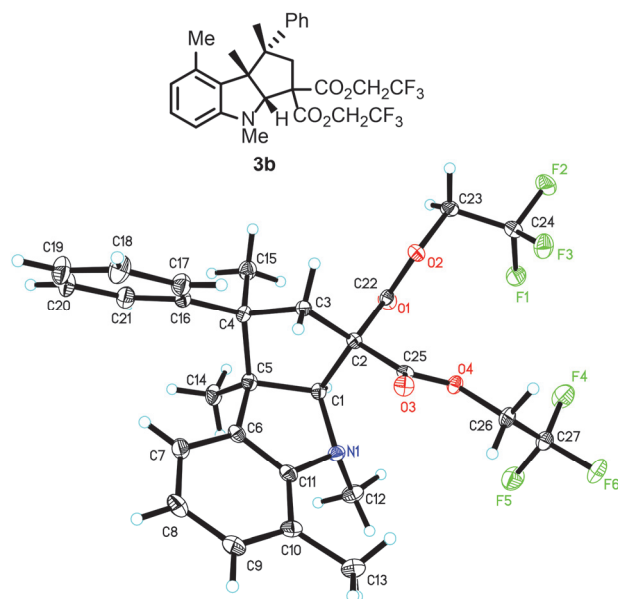


图6 产物 3b 相对构型的确定

Figure 6 Determination of the relative configuration of 3b

得到四氢吲哚的衍生物. 该策略可以简单、高效、原子经济性地构建吲哚并五元碳环结构骨架, 在五元环上一次性地引入三个季碳中心, 为相关天然产物核心骨架的构建提供了新的方法.

References

[1] For reviews on the transformations of D-A cyclopropanes, see: (a)

- Reissig, H.-U.; Zimmer, R. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1151; (b) Yu, M.; Pagenkopf, B. L. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 321; (c) Rubin, M.; Rubina, M.; Gevorgyan, V. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3117; (d) Carson, C. A.; Kerr, M. A. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3051; (e) Cavitt, M. A.; Phun, L. H.; France, S. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 804; (f) de Nanteuil, F.; De Simone, F.; Frei, R.; Benfatti, F.; Serrano, E.; Waser, J. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10912; (g) Liao, S.; Sun, X.-L.; Tang, Y. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2260; (h) Schneider, T. F.; Kaschel, J.; Werz, D. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 5504; (i) Grover, H. K.; Emmett, M. R.; Kerr, M. A. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 655. (j) Wang, Y.; Yu, Z.-X. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2288.
- [2] For selected examples, see: (a) Meyers, C.; Carreira, E. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 694; (b) Carson, C. A.; Kerr, M. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 6560; (c) Young, I. S.; Kerr, M. A. *J. Am. Soc. Chem.* **2007**, *129*, 1465; (d) Leduc, A. B.; Kerr, M. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 7945; (e) Morales, C. L.; Pagenkopf, B. L. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 157. (f) Campbell, M. J.; Johnson, J. S. *J. Am. Soc. Chem.* **2009**, *131*, 10370; (g) Karadeolian, A.; Kerr, M. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 1133; (h) Han, Y.; Fu, Q.; Tang, W.; Yan, C. *Chin. J. Chem.* **2012**, *30*, 1867.
- [3] For recent selected examples, see: (a) Grover, H. K.; Emmett, M. R.; Kerr, M. A. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4838; (b) Haubenreisser, S.; Hensenne, P.; Schröder, S.; Niggemann, M. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2262; (c) Miyake, Y.; Endo, S.; Moriyama, T.; Sakata, K.; Nishibayashi, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 1758; (d) Ryabchuk, P.; Edwards, A.; Gerasimchuk, N.; Rubina, M.; Rubin, M. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 6010; (e) Wales, S. M.; Walker, M. M.; Johnson, J. S. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2558; (f) Xiong, H.; Xu, H.; Liao, S.; Xie, Z.; Tang, Y. *J. Am. Soc. Chem.* **2013**, *135*, 7851; (g) Zhou, Y.-Y.; Li, J.; Ling, L.; Liao, S.-H.; Sun, X.-L.; Li, Y.-X.; Wang, L.-J.; Tang, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 1452; (h) Chakrabarty, S.; Chatterjee, I.; Wibbeling, B.; Daniliuc, C. G.; Studer, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 5964; (i) de Nanteuil, F.; Serrano, E.; Perrotta, D.; Waser, J. *J. Am. Soc. Chem.* **2014**, *136*, 6239; (j) Garve, L. K. B.; Barkawitz, P.; Jones, P. G.; Werz, D. B. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 5804; (k) Hashimoto, T.; Kawamata, Y.; Maruoka, K. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 702; (l) Lin, S.; Li, L.; Liang, F.; Liu, Q. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10491; (m) Novikov, R. A.; Tarasova, A. V.; Korolev, V. A.; Timofeev, V. P.; Tomilov, Y. V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 3187; (n) Talukdar, R.; Tiwari, D. P.; Saha, A.; Ghorai, M. K. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3954; (o) Zhang, H.-H.; Luo, Y.-C.; Wang, H.-P.; Chen, W.; Xu, P.-F. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4896; (p) Kang, Q.-K.; Wang, L.; Zheng, Z.-B.; Li, J.-F.; Tang, Y. *Chin. J. Chem.* **2014**, *32*, 669; (q) Liu, H.; Zheng, C.; You, S.-L. *Chin. J. Chem.* **2014**, *32*, 709; (r) Chen, H.; Zhang, J.; Wang, D. Z. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2098; (s) Rakhmankulov, E. R.; Ivanov, K. L.; Budynina, E. M.; Ivanova, O. A.; Chagarovskiy, A. O.; Skvortsov, D. A.; Latyshev, G. V.; Trushkov, I. V.; Melnikov, M. Y. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 770; (t) Xia, Y.; Liu, X.; Zheng, H.; Lin, L.; Feng, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 227; (u) Xu, H.; Hu, J.-L.; Wang, L.; Liao, S.; Tang, Y. *J. Am. Soc. Chem.* **2015**, *137*, 8006; (v) Wang, L.-N.; Cui, Q.; Yu, Z.-X. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 10165; (w) Bose, S.; Yang, J.; Yu, Z.-X. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 6757; (x) Liu, C.-H.; Yu, Z.-X. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 5945; (y) Liu, C.-H.; Zhuang, Z.; Bose, S.; Yu, Z.-X. *Tetrahedron* **2016**, *72*, 2752.
- [4] For examples on transformations of 1,1,2,2-tetrasubstituted Donor-Acceptor Cyclopropanes, see: (a) Sibi, M. P.; Ma, Z.; Jasperse, C. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5764; (b) Carson, C. A.; Kerr, M. A. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 777; (c) Sherry, B. D.; Furstner, A. *Chem. Commun.* **2009**, 7116; (d) Xing, S.; Pan, W.; Liu, C.; Ren, J.; Wang, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 3215; (e) Smith, A. G.; Slade, M. C.; Johnson, J. S. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1996; (f) Yu, Q.; Ma, S. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11784; (g) Wenz, D. R.; Read de Alaniz, J. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3250; (h) Zhu, W.; Fang, J.; Liu, Y.; Ren, J.; Wang, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 2032; (i) Mackay, W. D.; Fistikci, M.; Carris, R. M.; Johnson, J. S. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1626; (j) Shiba, T.; Kuroda, D.; Kurahashi, T.; Matsubara, S. *Synlett* **2014**, 25, 2005.
- [5] (a) Dewick, P. M. *Medicinal Natural Products: A Biosynthetic Approach*, 2nd ed., Wiley, New York, **2002**; (b) Fattorusso, E.; Tagliatela Scafati, O. *Modern Alkaloids*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2008**.
- [6] For selected annulations of indoles with cyclopropanes, see: (a) Harrington, P.; Kerr, M. A. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5949; (b) Kerr, M. A.; Keddy, R. G. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5671; (c) England, D. B.; Kuss, T. D. O.; Keddy, R. G.; Kerr, M. A. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4704; (d) Bajtos, B.; Yu, M.; Zhao, H.; Pagenkopf, B. L. *J. Am. Soc. Chem.* **2007**, *129*, 9631.
- [7] For selected examples of using L as ligand: (a) Yasuhara, S.; Sasa, M.; Kusakabe, T.; Takayama, H.; Kimura, M.; Mochida, T.; Kato, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 3912; (b) Zhou, J.-L.; Liang, Y.; Deng, C.; Zhou, H.; Wang, Z.; Sun, X.-L.; Zheng, J.-C.; Yu, Z.-X.; Tang, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 7874; (c) Karyakarte, S. D.; Smith, T. P.; Chemler, S. R. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 7755; (d) Miller, Y.; Miao, L.; Hosseini, A. S.; Chemler, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12149; (e) Qu, J.-P.; Liang, Y.; Xu, H.; Sun, X.-L.; Yu, Z.-X.; Tang, Y. *Chem.-Eur. J.* **2012**, *18*, 2196; (f) Del Bel, M.; Rovira, A.; Guerrero, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12188.

(Lu, Y.)