

УДК 547.295.72:547.264:577.19

© Коллектив авторов, 2013.

СИНТЕЗ ВТОР-БУТИЛДОДЕЦЕН-2-ОАТА, ВОЗМОЖНОГО АТТРАКТАНТА ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ ПОДСЕМЕЙСТВА PROCRIDINAE (LEPIDOPTERA: ZYGAENIDAE)

К. А. Ефетов*, М. Ю. Баевский**, А. А. Бекетов*, Е. В. Паршкова*, А. И. Поддубов**

*Кафедра биохимии и отдел биотехнологии (зав. кафедрой – проф. К. А. Ефетов), Государственное учреждение «Крымский государственный медицинский университет имени С. И. Георгиевского», г. Симферополь;

**Кафедра органической и биологической химии (зав. кафедрой – проф. В. Я. Чирва), Государственное учреждение «Таурический национальный университет им. В. И. Вернадского», г. Симферополь.

SYNTHESIS OF 2-BUTYL 2-DODECENOATE, A POSSIBLE SEX ATTRACTANT FOR THE SPECIES OF THE SUBFAMILY PROCRIDINAE (LEPIDOPTERA: ZYGAENIDAE)

K. A. Efetov, M. Y. Baevsky, A. A. Beketov, E. V. Parshkova, A. I. Poddubov

SUMMARY

2-butyl 2-dodecenoate has been synthesized from lauric acid and sec-butanol. The substance thus obtained is expected to be a sex attractant for species of the subfamily Procridinae (Lepidoptera: Zygaenidae).

СИНТЕЗ ВТОР-БУТИЛДОДЕЦЕН-2-ОАТА, МОЖЛИВОГО АТРАКТАНТА ПРЕДСТАВНИКІВ ПІДРОДИНИ PROCRIDINAE (LEPIDOPTERA: ZYGAENIDAE)

К. О. Єфетов, М. Ю. Баєвський, О. О. Бекетов, К. В. Паршкова, О. І. Поддубов

РЕЗЮМЕ

Втор-бутилдодецен-2-оат був синтезований з лауринової кислоти та вторинного бутанолу. Очікується, що отримана речовина буде мати властивості статевого аттрактанту для представників підроддини Procridinae (Lepidoptera: Zygaenidae) та зможе бути використана для моніторингу чисельності популяцій у природі, а також для розробки біологічних методів боротьби з деякими видами-шкідниками, що належать до цієї групи.

Ключевые слова: сложные эфиры бутанола-2, втор-бутилдодецен-2-оат, половые аттрактанты, Procridinae, Zygaenidae.

Половые феромоны различных представителей отряда Lepidoptera (Insecta) в настоящее время широко используются для обнаружения биологических видов, мониторинга их численности в различных биотопах и разработки экологически чистых методов борьбы с вредными видами. Сравнение половых аттрактантов, своеобразных биомаркеров, может также дать ценную информацию о филогенетических связях между различными биологическими видами [7, 19].

На Крымском полуострове обитают много видов Lepidoptera, у которых привлечение самцов самками осуществляется с помощью половых феромонов. Среди них встречаются как редкие, занесенные в Красные книги [1, 4], так и вредители сельского хозяйства, например, *Theresimima ampellophaga* (Bayle-Barelle, 1808), относящийся к семейству Zygaenidae (подсемейству Procridinae). В этом семействе поиск особей противоположного пола осуществляется как с помощью зрения [26], так и путём регистрации химических сигналов [7]. Подсемейство Procridinae в настоящее время подразделяется на две трибы: Artonini и Procridini, отличающиеся не только по морфологическим признакам [11, 13, 16, 17, 21–23, 38], но и по особенностям

биологии, включая половое поведение с использованием феромонных сигналов. Компоненты половых феромонов у нескольких представителей подсемейства Procridinae идентифицированы [25, 28, 31, 32, 37], ими являются сложные эфиры бутанола-2 и предельных и непредельных жирных кислот. Аттрактивность таких естественных веществ и их синтетических аналогов показана для целого ряда видов данного подсемейства [14, 15, 18, 20, 24, 27, 29, 30, 32, 34–36].

Th. ampellophaga – опасный вредитель винограда в Европе, обитающий в Крыму на Южном берегу [1, 8]. По данным С. Федорова [5] в Судакской долине в начале XX века *Th. ampellophaga* уничтожала до 26 % урожая винограда. Широкое применение инсектицидов привело к почти полному исчезновению *Th. ampellophaga* на полуострове – в середине XX века находки в Крыму отсутствовали. Однако в 1990–2003 годах первым автором были вновь обнаружены крупные популяции данного вида в Ялте, Алушке, Алуште и Судаке [2, 9, 10, 12]. Причем не только на *Винограде культурном* (*Vitis vinifera* L.) в типичной среде обитания, но и в субтропических парках Южного берега Крыма, где вид питается на декоративных видах: гибриде *Девичьего винограда прикрепленного* и *Д. в. пятилистничкового*

(*Parthenocissus inserta* (A. Kerner) Fritsch x *P. quinquefolia* (L.) Planch. (hybrid)), а также на *Д. в. заостренном* (*P. tricuspидata* (Siebold & Zucc.) Planch.). Применение инсектицидов около зданий в курортной зоне невозможно, что привело к росту биомассы вредителя.

Болгарским ученым М. Субчевым с соавторами в 1998 году впервые был выделен и идентифицирован натуральный половой феромон *Th. ampellophaga* ((2*R*)-бутил (7*Z*)-тетрадецеаноат) и произведен его искусственный синтез [31]. Для этого сначала получали гексановый экстракт из предварительно замороженных феромонных желёз девственных самок *Th. ampellophaga*, затем фракционировали его, проводили идентификацию и очищали аттрактанты с применением методов антеннографии, газовой хроматографии, масс-спектрометрии и ядерно-магнитного резонанса. Понятно, что выделение естественных половых феромонов, идентификация, очистка и синтез их структурных аналогов являются сложными и трудоёмкими процессами, зачастую требующими специального дорогостоящего оборудования. Следовательно, поиск новых аттрактивных молекул для видов данной группы и разработка способов получения таких веществ с перспективой использования их без предварительной очистки имеют большое практическое значение.

Интересно, что наряду с 2-бутил (7*Z*)-тетрадецеаноатом для другого представителя подсемейства Procridae – вредителя винограда в Северной Америке *Harrisina metallica* Stretch, 1885 в качестве одного из компонентов половых феромонов в работе [25] указан и втор-бутилдодеcanoат. (2*R*)-бутил (7*Z*)-додецеаноат является также одним из компонентов половых феромонов у *Illiberis rotundata* Jordan, 1907 и *Illiberis pruni* Dyag, 1905 – вредителей растений семейства Розоцветных из Восточной Азии [32, 33, 37].

Ранее сообщалось об успешном синтезе втор-бутилдодеcanoата (вторичного бутилового эфира лауриновой кислоты), показавшего биологическую активность в отношении одного из представителей отряда Coleoptera [3].

Задачей данной работы стал синтез вторичных бутиловых эфиров додекановой (лауриновой) и додецеиновой кислот, возможных аттрактантов представителей подсемейства Procridae.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовали лаурилхлорид $C_{11}H_{23}COCl$ (Sigma-Aldrich, Италия), бутанол-2 (Sigma-Aldrich, Германия). Остальные реактивы – марки «хч» отечественного производства. Осуществляли синтез втор-бутилдодеcanoата (втор-бутиллауриноата) – эфира бутанола-2 и додекановой (лауриновой) кислоты и втор-бутилдодецен-2-оата – эфира бутанола-2 и додецеиновой кислоты.

Этапами синтеза втор-бутилдодецен-2-оата были:

– синтез 2-бромдодекановой (2-бромлауриновой) кислоты;

– синтез втор-бутил-2-бромдодеcanoата;

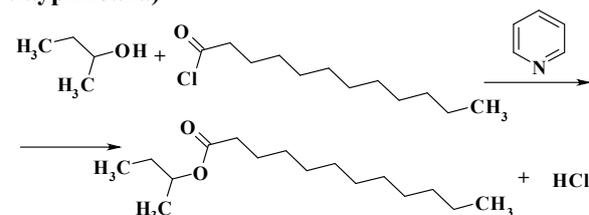
– синтез втор-бутилдодецен-2-оата (образование двойной связи).

Продукты реакций отделяли вакуумной перегонкой, содержание целевых продуктов определяли методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ), хроматограф «Цвет-500», катарометр. Колонка 3 м, SP-2250 на Supelcoports, температура колонки 90–130 °С, испарителя – 130–220 °С, детектора (катарометр) 90–190 °С.

Химическую природу полученных веществ подтверждали методом ядерной магнитно-резонансной спектроскопии (ЯМР-спектроскопии) в Институте органической химии НАН Украины. Спектры ¹H-ЯМР получены на приборе Varian VXR-400 с рабочей частотой по водороду 400 МГц, внутренний стандарт – тетраметилсилан. Химические сдвиги приведены в м. д., δ-шкала.

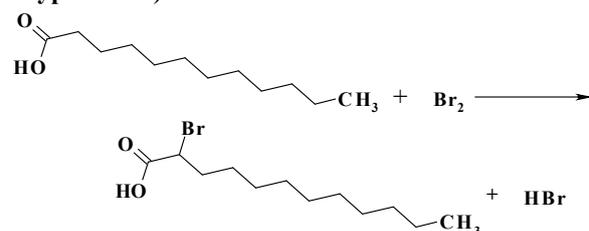
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез втор-бутилдодеcanoата (втор-бутиллауриноата)



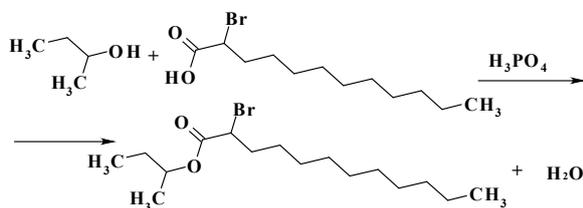
54,6 г (0,25 моль) хлорангидрида додекановой (лауриновой) кислоты и 26,0 г (0,35 моль) бутанола-2 помещали в круглодонную колбу, нагревали на водяной бане до температуры 80–85 °С и через капельную воронку в течение часа дозировали 30,0 г (0,38 моль) пиридина. Реакционную массу выдерживали при вышеуказанной температуре в течение 4-х часов. По окончании реакции реакционную массу охлаждали. Хлоридат пиридина отделяли фильтрацией. После чего целевой продукт реакции выделяли вакуумной перегонкой, отбирая фракцию с температурой кипения 255–265 °С (28 мм рт. ст.). Выход составил 87 %. Содержание основного продукта (78 %) определялось методом ГЖХ, хроматограф «Цвет-500», катарометр. Колонка 3 м, SP-2250 на Supelcoports, температура колонки 90–130 °С, испарителя – 130–220 °С, детектора (катарометр) 90–190 °С. n_D^{20} – 1,4331.

Синтез 2-бромдодекановой кислоты (2-бромлауриновой)



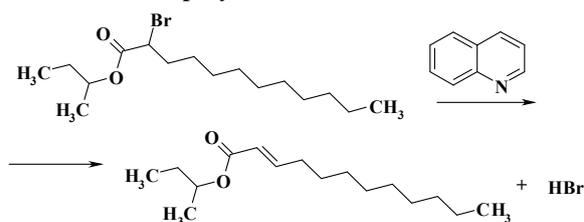
37,2 г (0,19 моль) додекановой (лауриновой) кислоты помещали в трехгорлую круглодонную колбу объемом 200 мл и добавляли 1,6 г (0,05 моль) порошковой серы. После чего реакционную массу нагревали на водяной бане до температуры 50 °С и через капельную воронку в течение 30 минут добавляли 35,2 г брома (11 мл, 0,22 моль). Нагрев продолжали до исчезновения характерной коричневой окраски реакционной массы. Выделяющийся в ходе реакции газообразный бромистый водород поглощали в склянке Дрекселя 20 % раствором гидроксида натрия. По окончании реакции реакционную массу промывали водой, сушили над хлоридом кальция. Затем перегоняли под вакуумом, отбирая фракцию с температурой кипения 230–240 °С (19 мм рт. ст.). Выход составил 73 %.

Синтез втор-бутил-2-бромдодеканата



66,0 г (0,24 моль) 2-бромдодекановой (лауриновой) кислоты и 26,0 г (0,35 моль) бутанола-2 помещали в круглодонную колбу, снабженную насадкой Дина-Старка, добавляли 3 мл концентрированной фосфорной кислоты и 100 мл бензола. Нагревали на водяной бане до кипения. Реакцию продолжали до выделения в насадке Дина-Старка расчетного количества воды (0,25 моль, 4,5 мл). По окончании реакции реакционную массу охлаждали. После чего целевой продукт реакции выделяли вакуумной перегонкой, отбирая фракцию с температурой кипения 268–275 °С (22 мм рт. ст.). Выход составил 75 %.

Синтез втор-бутилдодецен-2-оата



61,0 г втор-бутил-2-бромдодеканата (0,17 моль) и 35,0 г (0,27 моль) хинолина помещали в трехгорлую колбу емкостью 200 мл. Нагревали до температуры 140 °С и выдерживали при этой температуре в течение 6 часов. По окончании реакции реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, разбавляли 100 мл бензола, отфильтровывали гидробромид хинолина. Избыток хинолина отмывали трехкратной промывкой бензольного раствора 10 % соляной кислотой. После чего сушили над хлористым кальцием в течение суток. Отделяли бензол на роторном испарителе. Целевой эфир выделяли вакуумной перегонкой, отбирая фракцию с температурой кипения 245–255 °С. Выход составил 68 %, содержание основного вещества (87 %) определяли методом ГЖХ, хроматограф «Цвет-500», катарометр. Колонка 3 м, SP-2250 на Supelcoports, температура колонки 90–130 °С, испарителя – 130–220 °С, детектора (катарометр) 90–190 °С. $n_D^{20} = 1,4426$.

Продукт представляет собой маслянистую прозрачную жидкость светло-желтого цвета с характерным запахом.

Химическую природу полученных веществ подтверждали методом ЯМР-спектроскопии (рабочая частота по водороду 400 МГц, внутренний стандарт – тетраметилсилан), данные представлены в таблице 1.

Таблица 1

¹H-ЯМР-спектры синтезированных соединений (химические сдвиги приведены в м. д., δ-шкала)

Протоны		ХС (м. д.) мультиплетность		
		Соединение		
		1	2	3
		втор-бутил- додеканат	2-бромдодекановая кислота	втор-бутил- додецен-2-оат
Кислотный остаток	–CH ₃	0,98 (м)	0,98 (м)	0,98 (м)
	–(CH ₂) ₇ –(непред.)	–	–	1,63 (м)
	–(CH ₂) ₉ –	1,35 (м)	1,37 (м)	–
	–CH ₂ COO–	2,34 (т)	–	–
	=CH–CH ₂ –	–	–	2,35 (м)
	–CH=	–	–	5,88 (д)
	=CH–	–	–	7,20 (м)
	–COOH	–	8,60 (с)	–
–CH(Br)COOH	–	4,27 (т)	–	
Спиртовый остаток	–CH–O–	4,66 (м)	–	5,04 (м)
	CH ₃ –CH–	1,25 (т)	–	1,25 (т)
	–CH ₂ –	1,58 (т)	–	1,63 (т)
	–CH ₂ –CH ₃	1,08 (т)	–	1,08 (т)

Дальнейшие исследования будут направлены на изучение биологической активности (аттрактивных свойств) полученных веществ в отношении подсемейства Procridae с целью их дальнейшего использования для обнаружения биологических видов, а также мониторинга численности и разработки биологических методов борьбы с вредителями сельского хозяйства.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность профессору Gerhard M. Tarmann (Tiroler Landesmuseum, Ferdinandeum, Инсбрук, Австрия) и доктору W. G. Tremewan (Natural History Museum, Лондон, Великобритания) за всестороннюю помощь.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы втор-бутилдодеканат и втор-бутилдодецен-2-оат, вторичные бутиловые эфиры додекановой и додеценной кислот – возможные аттрактанты представителей подсемейства Procridae (Zygaenidae).

2. Планируется изучить биологическую активность (аттрактивные свойства) полученных веществ в отношении различных видов подсемейства Procridae с целью дальнейшего их использования для обнаружения представителей данного подсемейства, а также мониторинга численности и разработки экологически чистых методов борьбы с вредными видами.

ЛИТЕРАТУРА

- Ефетов К. А. Новые для Крыма виды чешуекрылых // Вестник зоологии. – 1988. – № 4. – С. 86.
- Ефетов К. А. Семейство Zygaenidae, с. 84–85 / Высшие разноусые чешуекрылые. – Симферополь: Таврия, 1990. – 112 с.
- Ефетов К. А., Бекетов А. А., Паршиков В. А. Синтез и биологическая активность вторичного бутилового эфира лауриновой кислоты // Таврический медико-биологический вестник. – 2012. – Т. 15, № 1. – С. 345–347.
- Ефетов К. А., Будашкин Ю. И. Высшие разноусые чешуекрылые. – Симферополь: Таврия, 1990. – 112 с.
- Федоров С. Виноградная пестрянка *Theresia (Procris) ampelophaga* [sic] Bayle. Биология виноградной пестрянки по наблюдениям в Крыму // Записки Крымского Общества Естествоиспытателей и Любителей Природы. – 1926. – Т. 8. – С. 121–146.
- Efetov K. A. A check-list of the Zygaenidae (Lepidoptera) of the former U.S.S.R. / W. G. Tremewan, W. Wipking, C. M. Naumann (eds): Proceedings of the 5th International Symposium on the Biology of the Zygaenidae (Insecta, Lepidoptera). Grietherbusch, September 1993. – Thes. zool. – [1999] 1998. – Vol. 30. – P. 229–243.
- Efetov K. A. A review of the western Palaearctic Procridae (Lepidoptera: Zygaenidae). – Simferopol: CSMU Press, 2001. – 328 pp.
- Efetov K. A. Forester and Burnet Moths (Lepidoptera: Zygaenidae). The genera *Theresimima* Strand, 1917, *Rhagades* Wallengren, 1863, *Zygaenoprocris* Hampson, 1900, *Adscita* Retzius, 1783, *Jordanita* Verity, 1946 (Procridae), and *Zygaena* Fabricius, 1775 (Zygaenidae). – Simferopol: CSMU Press, 2004. – 272 pp.
- Efetov K. Peculiarities of the biology of the Crimean Zygaenidae / 6th International Zygaenid Symposium (Portree, Isle of Skye, Scotland, September 1996). – Aberdeen, 1996. – P. 8.
- Efetov K. Peculiarities of the biology of *Theresimima ampelophaga* (Bayle–Barelle, 1808) (Lepidoptera: Zygaenidae) and its parasites in the Crimea / 11th European Congress of Lepidopterology (Malle, Belgium, March 1998). – Tervuren, 1998. – P. 43.
- Efetov K. A. Nine new species of the genus *Chrysartona* Swinhoe, 1892 (Lepidoptera: Zygaenidae, Procridae) // Entomologist's Gazette. – 2006. – Vol. 57, № 1. – P. 23–50.
- Efetov K. A. The Zygaenidae (Lepidoptera) of the Crimea and other regions of Eurasia. – Simferopol: CSMU Press, 2005. – 420 pp.
- Efetov K. A. Two new species of the genus *Artona* Walker, 1854 (Lepidoptera: Zygaenidae, Procridae) // Entomologist's Gazette. – 1997. – Vol. 48, № 3. – P. 165–177.
- Efetov K. A., Can F., Toshova T. B., Francke W., Subchev M. A. Catches of Procridae (Lepidoptera: Zygaenidae) by pheromone traps in Hatay, Turkey (2009) / XII International Symposium on Zygaenidae (Hatay, May 2010). – Hatay, 2010. – P. 14.
- Efetov K. A., Can F., Toshova T. B., Subchev M. New sex attractant for *Jordanita anatolica* (Naufock) (Lepidoptera: Zygaenidae: Procridae) // Acta Zoologica Bulgarica. – 2010. – Vol. 62, № 2. – P. 315–319.
- Efetov K. A., Hayashi E. On the chaetotaxy of the first instar larva of *Artona martini* Efetov, 1997 (Lepidoptera: Zygaenidae, Procridae, Artonini) // Entomologist's Gazette. – 2008. – Vol. 59, № 2. – P. 101–104.
- Efetov K. A., Keil T., Mollet B., Tarmann G. M. New data on the chaetotaxy of the first instar larva of Forester moths (Lepidoptera: Zygaenidae, Procridae) // Nachrichten des entomologischen Vereins Apollo, N.F. – 2000. – Vol. 21, № 2. – P. 83–90.
- Efetov K. A., Kiselev V. M., Subchev M., Toshova T. V., Francke W. Catches of Procridae (Lepidoptera: Zygaenidae) by pheromone traps in Armenia / XI International Symposium on Zygaenidae (Sofia, September 2008). – Sofia, 2008. – P. 15.
- Efetov K. A., Parshkova E. V. A comparison of the sexual pheromone systems in Forester moths / 13th European Congress of Lepidopterology (Korsor, Denmark, June 2002). – Copenhagen, 2002. – P. 27–28.
- Efetov K. A., Subchev M. A., Toshova T. B., Kiselev V. M. Attraction of *Zygaenoprocris taftana*

- (Alberti, 1939) and *Jordanita horni* (Alberti, 1937) (Lepidoptera: Zygaenidae, Procridinae) by synthetic sex pheromones in Armenia // *Entomologist's Gazette*. – 2011. – Vol. 62, № 2. – P. 113–121.
21. Efetov K. A., Tarmann G. M. A checklist of the Palaearctic Procridinae (Lepidoptera: Zygaenidae). – Simferopol – Innsbruck: CSMU Press: Nata, 2012. – 108 pp.
22. Efetov K. A., Tarmann G. M. *Chrysartona Swinhoe*, 1892 (Lepidoptera: Zygaenidae, Procridinae). – Simferopol: CSMU Press, 2008. – 116 pp.
23. Efetov K. A., Tarmann G. M., Hayashi E., Parshkova E. V. New data on the chaetotaxy of the first instar larvae of Procridini and Artonini (Lepidoptera: Zygaenidae, Procridinae) // *Entomologist's Gazette*. – 2006. – Vol. 57, № 4. – P. 229–233.
24. Efetov K. A., Tarmann G. M., Toshova T. B., Subchev M. A. Attraction of *Adscita mannii* (Lederer, 1853), *A. geryon* (Hubner, 1813) and *Jordanita notata* (Zeller, 1847) (Lepidoptera: Zygaenidae, Procridinae) to 2-butyl 7Z-dodecenoate in Italy / XIII International Symposium on Zygaenidae (Innsbruck, September 2012). – Innsbruck, 2012. – P. 15.
25. Myerson J., Haddon W. F., Soderstrom E. L. Sec-Butyl (Z)-7-tetradecenoate. A novel sex pheromone component from the western grapeleaf skeletonizer, *Harrisina brillians* // *Tetrahedron Letters*. – 1982. – Vol. 23. – P. 2757–2760.
26. Nazarov V. V., Efetov K. A. On the role of Zygaenidae (Lepidoptera) in pollination of *Anacamptis pyramidalis* (Orchidaceae) // *Zoologicheskyy Zhurnal*. – 1993. – Vol. 72, № 10. – P. 54–67.
27. Razov J., Efetov K. A., Franin K., Toshova T. B., Subchev M. A. Using sex pheromone traps for studying the Procridinae fauna in Croatia (Zygaenidae: Procridinae) / XIII International Symposium on Zygaenidae (Innsbruck, September 2012). – Innsbruck, 2012. – P. 34.
28. Subchev M. An unusual pheromone system in *Theresimima ampellophaga* (Bayle-Barelle, 1808) (Lepidoptera: Zygaenidae, Procridinae) – a separate pathway in the evolution of the sex pheromone communication system in Lepidoptera / K. A. Efetov, W. G. Tremewan, G. M. Tarmann (eds): *Proceedings of the 7th International Symposium on Zygaenidae*. – Simferopol: CSMU Press, 2003. – P. 145–150.
29. Subchev M. A., Efetov K. A., Toshova T. B., Koshio C. Sex pheromones as an isolating mechanism in two closely related *Illiberis* (*Primilliberis*) species – *I. (P.) rotundata* Jordan, 1907, and *I. (P.) pruni* Dyar, 1905 (Zygaenidae: Procridinae) / XIII International Symposium on Zygaenidae (Innsbruck, September 2012). – Innsbruck, 2012. – P. 36.
30. Subchev M., Efetov K. A., Toshova T., Parshkova E. V., Toth M., Francke W. New sex attractants for species of the zygaenid subfamily Procridinae (Lepidoptera: Zygaenidae) // *Entomologia Generalis*. – 2010. – Vol. 32, № 4. – P. 243–250.
31. Subchev M., Harizanov A., Francke W., Franke S., Plass E., Reckziegel A., Schroder F., Pickett J. A., Wadhams L. J., Woodcock C. M. Sex pheromone of the female vine bud moth, *Theresimima ampellophaga* Bayle-Barelle (Lepidoptera: Zygaenidae), comprises (2S)-butyl (7Z)-tetradecenoate // *Journal of Chemical Ecology*. – 1998. – Vol. 24. – P. 1141–1151; *Journal of Chemical Ecology*. – 1999. – Vol. 25. – P. 1203; erratum, i.e. corrected to (2R)-butyl (7Z)-tetradecenoate.
32. Subchev M. A., Koshio C., Toshova T. B., Efetov K. A. *Illiberis* (*Primilliberis*) *rotundata* Jordan (Lepidoptera: Zygaenidae: Procridinae) male sex attractant: Optimization and use for seasonal monitoring // *Entomological Science*. – 2012. – Vol. 15. – P. 137–139.
33. Subchev M., Koshio C., Toshova T., Efetov K. A., Francke W. (2R)-butyl (7Z)-dodecenoate, a main sex pheromone component of *Illiberis* (*Primilliberis*) *pruni* Dyar (Lepidoptera: Zygaenidae: Procridinae)? // *Acta Zoologica Bulgarica*. – 2013. – Vol. 65, № 3. – P. 391–396.
34. Subchev M. A., Toshova T. B., Drosu S., Cazacu S., Efetov K. Recent records of *Theresimima ampellophaga* (Bayle-Barelle, 1808) in Romania / *Actes du X Symposium International sur les Zygaenidae* (Lyon, September–October 2006). – Lyon, 2008. – P. 59–63.
35. Subchev M. A., Toshova T. B., Efetov K. A., Tarmann G. M. Recent distribution of *Theresimima ampellophaga* (Bayle-Barelle, 1808) in Europe estimated by pheromone traps / *Actes du X Symposium International sur les Zygaenidae* (Lyon, September–October 2006). – Lyon, 2008. – P. 65–76.
36. Subchev M., Toshova T. B., Efetov K. A., Toth M., Can F., Francke W. Sex pheromone communication of the members of the subfamily Procridinae (Lepidoptera: Zygaenidae): new sex attractants / *International Society of Chemical Ecology. 26th Annual Meeting* (Tours, July–August 2010). – Tours, 2010. – P. 351.
37. Subchev M., Toshova T., Koshio C., Franke S., Troger A., Twele R., Francke W., Pickett J. A., Wadhams L. J., Woodcock C. M. Identification and biological activity of sex pheromone components from females of the plum moth *Illiberis rotundata* Jordan (Lepidoptera: Zygaenidae: Procridinae) // *Chemoecology*. – 2009. – Vol. 19. – P. 47–54.
38. Tarmann G. M. A preliminary review of the classification of the zygaenid subfamily Procridinae (Lepidoptera) // *Nota lepidopterologica. Supplement 5*. – 1994. – P. 115–123.