

Sintesis Senyawa C-2,8,14,20-Tetra-(2,4,5-Trimetoksi)Fenil Kaliks[4] Resorsinarena dari Senyawa 2,4,5-Trimetoksi Benzaldehida

Yoktan E. Buraen^a, Pius D. Ola^b, Reinner I. Lerrick^c

^aProgram Studi Kimia, Fakultas Sains dan Teknik, Universitas Nusa Cendana Indonesia

^bProgram Studi Kimia, Fakultas Sains dan Teknik, Universitas Nusa Cendana Indonesia

^cProgram Studi Kimia, Fakultas Sains dan Teknik, Universitas Nusa Cendana Indonesia

Artikel Ini Telah Diseminarkan Pada Seminar Nasional Saintek Unimor 2019

Article Info

Article history:

Received 21 November 2019

Received in revised form 23 November 2019

Accepted 26 November 2019

DOI:

<https://doi.org/10.32938/slk.v2i2.867>

Keywords:

Genoak (*Acorus calamus*)

Asaron

T2,4,5-trimetoksi benzaldehida

C-2,8,14,20-tetra-(2,4,5-trimetoksi)fenil

kaliks[4]resorsinarena.

Abstrak

Telah dilakukan sintesis senyawa C-2,8,14,20-tetra-(2,4,5-trimetoksi)fenil kaliks[4] resorsinarena dari 2,4,5-trimetoksi benzaldehida. Penelitian ini dilakukan dengan tahapan isolasi senyawa asaron dari tanaman genoak (*Acorus calamus*) asal pulau Timor, oksidasi asaron menggunakan $K_2Cr_2O_7$ dan terakhir sintesis C-2,8,14,20-tetra-(2,4,5-trimetoksi)fenil kaliks[4]resorsinarena dengan metode refluks. Isolasi senyawa asaron menghasilkan produk berupa minyak berwarna kuning dengan rendemen 3,05%. Hasil oksidasi senyawa asaron menghasilkan senyawa 2,4,5-trimetoksi benzaldehida dengan rendemen 49,49% dan sintesis senyawa C-2,8,14,20-tetra-(2,4,5-trimetoksi)fenil kaliks[4]resorsinarena menghasilkan padatan coklat dengan rendemen 89,29%.

1. Pendahuluan

Kaliksarena merupakan salah satu senyawa makromolekul yang sangat berpotensi untuk dikembangkan. Senyawa ini dapat berperan sebagai molekul inang (*host*) untuk kation, anion dan molekul netral karena memiliki bentuk geometri molekul yang unik menyerupai vas atau jambangan bunga yang memiliki gugus aktif (Utomo, 2009). Beberapa contoh senyawa kaliksarena yaitu senyawa 5,11,17,23-tetra(dimetilamino)metil-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksi-2,8,14,20-tetrametil kaliks[4]arena (TDMACMKR) yang telah diaplikasikan sebagai inhibitor pada pembentukan kerak kalsium karbonat ($CaCO_3$) (Suharsa, dkk., 2013). Poli-5-allilkaliks[4]arena tetraester yang digunakan sebagai adsorben ion logam Pb(II), Cd(II) dan Cr(III), dimana kapasitas adsorpsi dari senyawa tersebut secara berturut-turut, yaitu 187,63; 45,63 dan 197,25 $\mu\text{mol/g}$ (Handayani, dkk., 2012).

Salah satu jenis senyawa turunan kaliksarena, yaitu senyawa Kaliks[4]resorsinarena. Senyawa ini dapat disintesis dari resorsinol atau turunannya dan aldehida (alifatik dan aromatik) dan akan memberikan struktur yang berbeda tergantung pada jenis aldehida yang digunakan. Beberapa jenis aldehida alifatik yang telah digunakan, yaitu etanal (Jumina, dkk., 2011) dodekanal (Mayo, 2006), oktanal dan heptanal (Handayani, dkk., 2014) dan jenis aldehida aromatik yang telah digunakan, yaitu 4-metoksibenzaldehida (Sardjono, dkk., 2001), anisalaldehida, 4-hidroksibenzaldehida (Echingo, 2009), benzaldehida, 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehida dan sinamalaldehida (Sardjono, dkk., 2008).

Beberapa senyawa Kaliks[4]resorsinarena yang telah berhasil disintesis, yaitu C-sinamal kaliks[4]resorsinarena yang digunakan untuk ekstraksi fasa padat logam berat Hg(II) dan Pb(II) dan kapasitas ekstraksinya secara berturut-turut 79,1% dan 37,2% (Sardjono, dkk., 2008). C-metil kaliks[4]resorsinarena yang digunakan sebagai adsorben pada logam Pb (II) dan Cr(III) (Jumina, dkk., 2011) dan Tetradosiloksi benzilikaliks[4]resorsinarena yang digunakan untuk mengadsorpsi zat warna azo dalam pelarut air (Kazakova, dkk., 2012).

Salah satu jenis senyawa aldehida aromatik, yaitu senyawa 2,4,5-trimetoksi benzaldehida yang telah berhasil disintesis oleh Saff'i (2010) dengan mengoksidasi gugus alkena pada senyawa asaron hasil distilasi genoak menggunakan oksidator $KMnO_4$ dan katalis Tween 80. Sesuai dengan teori bahwa senyawa turunan kaliks[4]resorsinarena dapat disintesis dari resorsinol dan berbagai jenis aldehida maka, senyawa 2,4,5-trimetoksi benzaldehida dihipotesiskan dapat digunakan untuk mensintesis senyawa turunan tersebut dengan menghasilkan sebuah senyawa C-2,8,14,20-tetra-(2,4,5-trimetoksi)fenil kaliks[4]resorsinarena.

2. Metode

2.1 Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini, yaitu peralatan gelas yang umumnya digunakan pada laboratorium organik, seperangkat alat refluks, seperangkat alat stirrer, timbangan digital, lampu UV, oven, microwave, desikator, rotary evaporator, 1H NMR dan FT-IR.

Bahan-bahan yang akan digunakan dalam penelitian ini, yaitu genoak, Na_2SO_4 anhidrat, resorsinol, $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4 , CH_3COOH , Tween 80, etanol, metanol, benzaldehida, HCl pekat, n-heksana, diklorometana, dietil eter, etil asetat, akuades dan kloroform.

2.2 Prosedur kerja

2.2.1. Distilasi Genoak (*Acorus calamus*)

Sebanyak 120 gram sampel batang genoak yang telah dihaluskan dimasukkan ke dalam labu distilasi dan ditambahkan dengan akuades secukupnya kemudian didistilasi. Distilat yang diperoleh diekstraksi

menggunakan diklorometana (3 x 10 mL). Fraksi organik yang diperoleh dikeringkan menggunakan Na_2SO_4 anhidrat kemudian disaring. Filtrat yang dihasilkan dihilangkan pelarutnya menggunakan rotary evaporator. Minyak yang diperoleh kemudian dilakukan analisis dengan kromatografi lapis tipis dan dilanjutkan dengan analisis struktur minyak tersebut menggunakan FT-IR, dan 1H NMR.

2.2.2. Oksidasi Senyawa Asaron

Minyak hasil distilasi genoak (*Acorus calamus*) (0,01 mol ; 2,08 gr), $K_2Cr_2O_7$ (0,01 mol ; 2,94 gr), CH_2Cl_2 (50 mL), H_2O (50 mL), H_2SO_4 5% (7,5 mL), CH_3COOH (1 mL) dan tween 80 (jumlah katalik) dimasukkan ke dalam labu refluks yang telah dilengkapi dengan magnetik stirrer, campuran direfluks selama 1 jam. Selama proses refluks reaksi dikontrol menggunakan kromatografi lapis tipis setiap 15 menit.

Hasil refluks kemudian disaring dan filtrat yang diperoleh diekstraksi menggunakan CH_2Cl_2 . Fase organik yang diperoleh dikeringkan menggunakan Na_2SO_4 anhidrat, kemudian disaring dan dievaporasi. Hasil evaporasi dimurnikan dengan kromatografi kolom. Setiap fraksi yang diperoleh dievaporasi. Produk yang diperoleh dianalisis menggunakan FT-IR dan 1H NMR.

2.2.3. Sintesis Senyawa C-2,8,14,20-tetra-(2,4,5-trimetoksi)fenil kaliks[4] resorsinarena

Resorsinol (0,7 mmol; 0,077 g), 2,4,5-trimetoksi benzaldehida (0,7 mmol; 0,13 g) dan etanol (60 mL) dimasukkan ke dalam labu refluks, campuran dihomogenkan dan ditambahkan 0,5 ml HCl pekat. Campuran larutan kemudian direfluks pada 77° C selama 9 jam. Reaksi dikontrol menggunakan kromatografi lapis tipis. Hasil refluks dihilangkan pelarutnya dengan Rotary evaporator, direkristalisasi menggunakan pelarut metanol dan dikeringkan kembali pada desikator. Produk yang diperoleh dianalisis menggunakan FT-IR.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Distilasi Genoak (*Acorus calamus*)

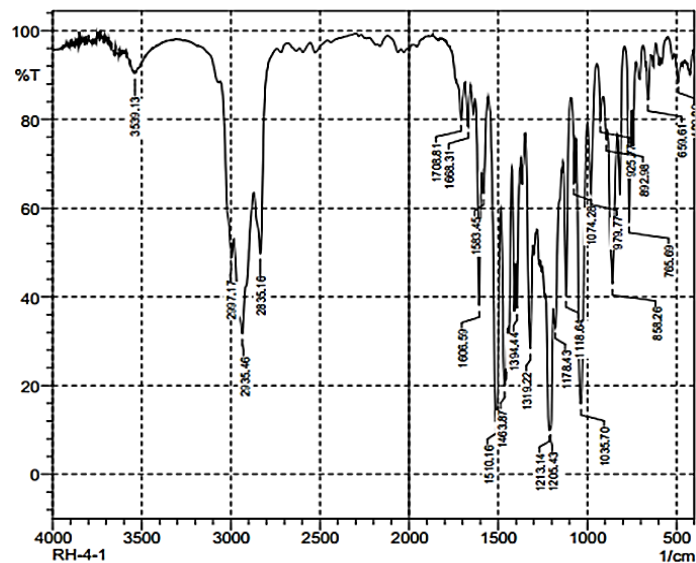
Sampel tanaman genoak (*Acorus calamus*) yang digunakan pada penelitian ini diperoleh dari Desa Camplong, Kecamatan Fatuleu, Kabupaten Kupang, NTT. Adapun bagian tanaman genoak yang digunakan yaitu batang. Proses distilasi dilakukan menggunakan distilasi hidro (Stahl) dan menghasilkan produk minyak berwarna kuning dengan rendemen 3,05% dan berbau khas genoak.

Produk minyak hasil distilasi dianalisis menggunakan FT-IR dan memberikan hasil spektra pada Gambar 1 menunjukkan adanya vibrasi rentangan C=C aromatik pada bilangan gelombang 1606,59 cm^{-1} dan 1510,16 cm^{-1} yang diperkuat dengan adanya serapan akibat rentangan $C_{sp^2}-H$ pada bilangan gelombang 2997,17 cm^{-1} . Terdapat juga serapan pada panjang gelombang 1394,44 cm^{-1} yang menunjukkan bahwa adanya gugus metil (CH_3) dan diperkuat dengan adanya serapan akibat rentangan $C_{sp^3}-H$ pada bilangan gelombang 2935,46 cm^{-1} - 2835,16 cm^{-1} . Serapan akibat adanya C=C alkena pada bilangan gelombang 1668,31 cm^{-1} dan serapan akibat adanya C-O eter pada bilangan gelombang 1213,14 cm^{-1} , 1178,43 cm^{-1} dan 1118,64 cm^{-1} .

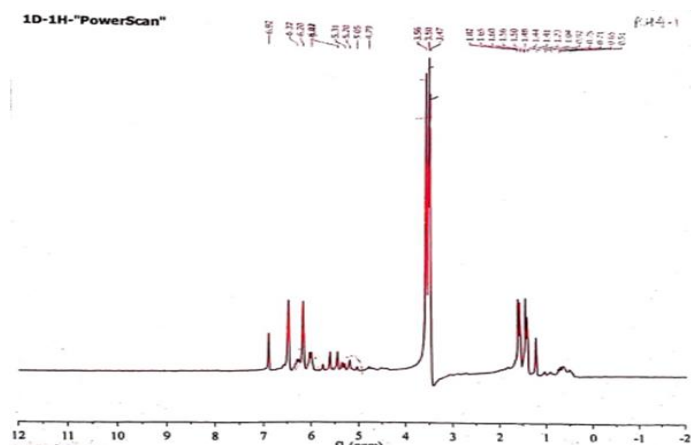
Spektra 1H NMR (43 MHz, CD_2Cl_2) pada Gambar 2 menunjukkan bahwa puncak yang muncul pada daerah 1,50 ppm (d, 3H) menunjukkan adanya 3 proton dari gugus CH_3 yang sedikit mengalami *down field*. Terdapat juga puncak pada daerah 3,47 ppm (s, 3H), 3,50 ppm (s, 3H) dan 3,56 ppm (s, 3H) yang menunjukkan bahwa terdapat masing-masing 3 proton CH_3 dari gugus alkena yang mengalami *down field* karena terikat pada atom yang memiliki keelektronegatifitas yang kuat (umumnya proton alkena muncul pada daerah sekitar 0,1-1,5 ppm). Puncak pada daerah 5,31 ppm (s, 1H) dan 6,02 ppm (s, 1H) menunjukkan adanya 2 proton yang terdapat pada daerah alkena. Puncak pada

daerah 6,20 ppm (s, 1H) dan 6,32 ppm (s, 1H) menunjukkan bahwa terdapat 2 proton pada daerah aromatik.

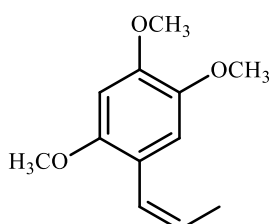
Analisis struktur menggunakan ^1H NMR terhadap minyak hasil distilasi juga dilakukan dan hasil spektranya ditampilkan pada Gambar 2. Berdasarkan data hasil analisis FT-IR dan ^1H NMR maka dapat disimpulkan bahwa senyawa yang dihasilkan dari proses distilasi genoak adalah senyawa asaron (Gambar 3).



Gambar 1. Spektra FTIR minyak hasil distilasi genoak (*Acorus calamus*).



Gambar 2. Spektra ^1H NMR minyak hasil distilasi genoak (*Acorus calamus*)



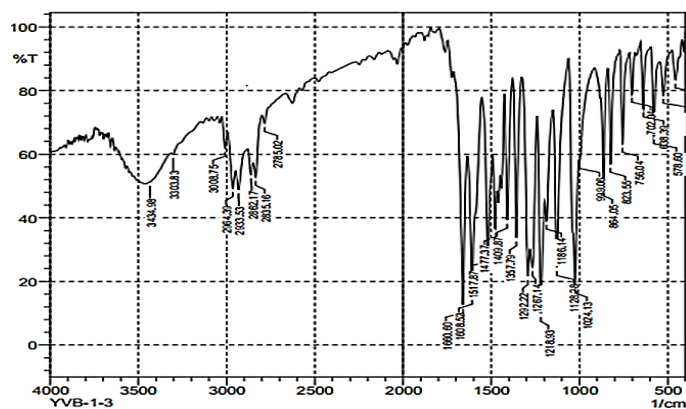
Gambar 3. Struktur senyawa asaron

3.2. Oksidasi Senyawa Asaron

Senyawa asaron yang telah diperoleh dari proses distilasi genoak kemudian dioksidasi gugus alkenanya menggunakan oksidator $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dengan bantuan tween 80 sebagai katalis transfer fasa. Proses oksidasi senyawa asaron ini dilakukan dalam suasana asam (kondisi standar metode oksidasi Jones). Oleh karena itu, digunakan asam sulfat (asam anorganik) dan asam asetat (asam organik) yang berfungsi untuk memberi suasana asam pada dua sistem fasa yang berbeda yaitu fase air ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dan air) dan fase organik (asaron dan diklorometana).

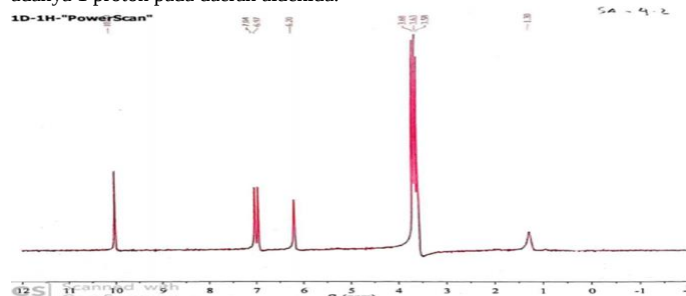
Campuran direfluks selama 1 jam dan produk hasil oksidasi ini menghasilkan padatan coklat dengan rendemen 49,49% yang hasil analisis FTIR ditampilkan dalam Gambar 4. Gambar 4 menunjukkan adanya serapan akibat rentangan C=C aromatik pada bilangan gelombang 1608,52 cm^{-1} dan 1517,87 cm^{-1} yang diperkuat dengan hadirnya serapan akibat rentangan $\text{C}_{\text{sp}}^2\text{-H}$ pada bilangan gelombang 3008,75 cm^{-1} . Terdapat juga serapan akibat adanya gugus metil (CH_3) pada bilangan gelombang 1357,79 cm^{-1} yang diperkuat dengan

adanya serapan akibat $\text{C}_{\text{sp}}^3\text{-H}$ pada bilangan gelombang 2964,39 cm^{-1} dan 2933,16 cm^{-1} . Serapan akibat C-O eter pada bilangan gelombang 1292,22 cm^{-1} , 1267,14 cm^{-1} , 1218,93 cm^{-1} , 1186,14 cm^{-1} dan 1128,28 cm^{-1} . Serapan akibat rentangan C=O (aldehida) muncul pada bilangan gelombang 1660,60 cm^{-1} yang diperkuat dengan adanya serapan akibat rentangan C-H aldehida pada bilangan gelombang 2862,17 cm^{-1} , 2835,16 cm^{-1} dan 2785,02 cm^{-1} . Pada spektra juga terdapat serapan yang kuat dan lebar pada bilangan gelombang 3434,98 cm^{-1} dan 3303,83 yang merupakan serapan khas untuk O-H diduga adanya kontaminasi air pada produk padatan yang dihasilkan.



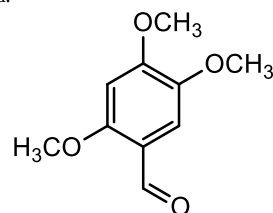
Gambar 4. Spektra FTIR padatan hasil oksidasi senyawa asaron

Produk padatan coklat hasil oksidasi kemudian dianalisis juga menggunakan ^1H NMR (43 MHz, CD_2Cl_2) dan memberikan hasil spektra pada Gambar 5. Dari hasil analisis pada Gambar 5 terlihat adanya puncak pada daerah 3,58 ppm (s, 3H), 3,63 ppm (s, 3H), dan 3,68 ppm (s, 3H) menunjukkan masing-masing adanya 3 proton (CH_3) yang mengalami down field karena terikat pada atom yang memiliki keelektronegatifitas yang kuat. Adapun puncak pada daerah 6,92 ppm (s, 1H) dan 7,04 ppm (s, 1H) menunjukkan bahwa terdapat 2 proton pada daerah aromatik dan puncak pada daerah 10,33 ppm (s, 1H) menunjukkan adanya 1 proton pada daerah aldehida.



Gambar 5. Spektra ^1H NMR padatan coklat hasil oksidasi senyawa asaron

Dengan demikian, berdasarkan hasil analisis FTIR, dan ^1H NMR maka dapat disimpulkan bahwa hasil oksidasi dari senyawa asaron adalah senyawa 2,4,5-trimetoksi benzaldehida.



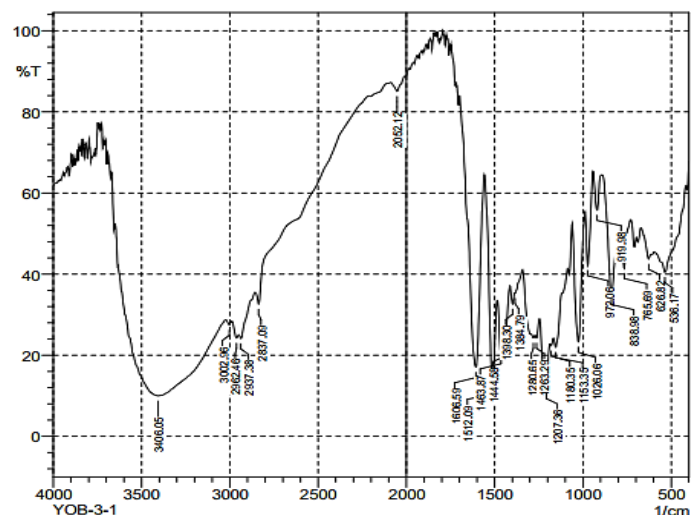
Gambar 6. Struktur 2,4,5-trimetoksi benzaldehida

3.3. Sintesis senyawa C-2,8,14,20-tetra-(2,4,5-trimetoksi)fenil kaliks[4] resorsinarena

Proses sintesis senyawa ini dilakukan dengan mereaksikan resorsinol dengan senyawa 2,4,5-trimetoksi benzaldehida menggunakan pelarut etanol dan katalis HCl. Senyawa 2,4,5-trimetoksi benzaldehida diperoleh dari hasil oksidasi senyawa asaron hasil distilasi genoak menggunakan oksidator $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dan katalis tween 80.

Proses pembentukan senyawa ini melalui reaksi substitusi elektrofilik aromatik, dan menghasilkan produk berupa padatan coklat dengan rendemen 89,29%. Kemudian dianalisis menggunakan FTIR dan memberikan hasil spektra pada Gambar 7 menunjukkan bahwa adanya serapan yang kuat akibat rentangan O-H pada bilangan gelombang 3406,05 cm^{-1} , menurut Lerrick (2010) bahwa vibrasi O-H akan muncul pada bilangan gelombang 3700-3500 cm^{-1} akan tetapi adanya ikatan hidrogen pada senyawa yang dihasilkan ini menyebabkan pergeseran vibrasi ke frekuensi yang lebih rendah. Terdapat juga serapan akibat rentangan C=C aromatik pada bilangan gelombang 1512,09 cm^{-1} dan 1606,59 cm^{-1} yang diperkuat dengan adanya serapan akibat rentangan $\text{C}_{\text{sp}}^2\text{-H}$

H pada bilangan gelombang $3002,96\text{ cm}^{-1}$, vibrasi akibat rentangan $\text{C}_{\text{sp}}^3\text{-H}$ pada bilangan gelombang $2962,46\text{ cm}^{-1}$ – $2837,09\text{ cm}^{-1}$, vibrasi akibat rentangan C-O eter pada bilangan gelombang $1280,65\text{ cm}^{-1}$ - $1153,35\text{ cm}^{-1}$. Adapun serapan pada bilangan gelombang $1384,79\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan bahwa terdapat gugus metil (CH_3). Senyawa kaliks[4]resorsinarena mempunyai serapan yang khas yaitu jembatan metin (-CH). Hasil sintesis senyawa pada spektra FTIR menunjukkan bahwa serapan khas dari jembatan metin (-CH) muncul pada bilangan gelombang $1463,87\text{ cm}^{-1}$ dan $1444,58\text{ cm}^{-1}$. Hasil serapan pada daerah inilah yang menunjukkan bahwa proses siklisasi dari reaksi ini telah berhasil. Serapan khas dari jembatan metin (-CH) pada hasil sintesis senyawa ini memiliki kemiripan dengan senyawa C-heksilkaliks[4]resorsinarena yang telah berhasil disintesis oleh Handayani dkk. (2014) dimana serapan jembatan metin (-CH) muncul pada bilangan gelombang 1456 cm^{-1} dan $1444,5\text{ cm}^{-1}$.



Gambar 7. Spektra FTIR padatan cokelat hasil sintesis.

Produk senyawa hasil sintesis kemudian diuji kelarutan untuk mengetahui kelarutan senyawa tersebut dalam beberapa jenis pelarut. Hasil ujinya ditampilkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil uji kelarutan senyawa hasil sintesis

Jenis Pelarut	Larut	Tidak larut	Larut sebagian
N-heksana	-	✓	-
Diklorometana	-	✓	-
Dietil eter	-	✓	-
Etil Asetat	-	✓	-
Metanol	-	-	✓
Air	-	✓	-
Kloroform	-	✓	-

Berdasarkan hasil uji kelarutan pada Tabel 1 maka dapat disimpulkan bahwa produk yang dihasilkan ini memiliki sifat yang sama dengan senyawa kaliksarena pada umumnya yaitu tidak larut dalam air. Senyawa yang dihasilkan ini juga, memiliki sifat yang sama dengan senyawa C-4-hidroksi-3-metoksifenil kaliks[4]resorsinarena yang disintesis oleh Handayani dkk. (2014) dimana senyawa tersebut tidak larut dalam air. Sardjono dkk. (2008) juga melaporkan bahwa hasil sintesis senyawa C-sinamal kaliks[4]resorsinarena tidak larut dalam sebagian besar pelarut non-polar maupun polar.

6. Simpulan

Sintesis senyawa C-2,8,14,20-tetra-(2,4,5-trimetoksi)fenil kaliks[4]resorsinarena dapat disintesis dengan mereaksikan resorsinol dan senyawa 2,4,5-trimetoksi benzaldehida melalui reaksi substitusi elektrofilik aromatik. Produk hasil sintesis senyawa C-2,8,14,20-tetra-(2,4,5-trimetoksi)fenil kaliks[4]resorsinarena berupa padatan cokelat seberat 0,19 gram atau rendemen 89,29 %.

Ucapan Terima Kasih

Bapak Dr. Grandprix Thomryes Marth Kadja, M.Si yang telah membantu dalam analisis ^1H NMR hasil penelitian.

Pustaka

- Echingo, M and Dai, O., 2009, Development of New Phenylcalix[4]resorcinarene: Its Application to Positive-Tone Molecular for EB and EUV Lithography, *Proc. Of SPIE*, vol.7273.72732Q.
- Handayani, D. S., Amin, Z. A. A., Kusumaningsih, T., dan Masyur, A., 2014, Sintesis dan Karakterisasi C-HeksilKaliks[4]Resorsinarena dari Kondensasi resorsinol-Heptanal, *ALCHEMY Jurnal Penelitian Kimia*, vol. 10, no. 1, hal. 49-53.
- Handayani, D. S., Jumina, Siswanta, D., dan Mustofa, 2012, Adsorption Ion Logam Pb(II), Cd(II) dan Cr(III) Oleh Poli 5 Allil-Kaliks[4]Arena Tetraester, *Jurnal Manusia dan Lingkungan*, vol. 19, no. 3, hal. 218-225.

- Jumina., Sardjono R. E., Siswanto D., Santosa S. J., and Ohto K., 2011, Adsorption Characteristics of Pb(II) and Cr(III) onto C-Methyl calix[4]resorcinarene, *Journal Korean Chem. Soc.*, vol. 55, no. 3, pp. 454-462.
- Kazakova, E. K., Morozova, J. E., Mironova, D. A., and Kononov, A. I., 2012, Sorption of Azo dyes from Aqueous Solutions by Tetracycloxy benzylcalix[4]resorcinarene derivatives, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, vol. 74, pp. 467-472.
- Lerrick, R. I., 2010, Buku Penentuan Struktur Senyawa Organik, Undana Press, Universitas Nusa Cendana, Kupang.
- Mayo, D. H., 2006, Protonation and Solvent Effects on A Recorcin[4]arena Based Cavitand, A Senior Honors Thesis, The Ohio State University.
- Safi'i, A., 2010, Oksidasi Gugus Alkena Senyawa Asaron Hasil Destilasi Genoak (*Acorus calamus*) Menggunakan Kalium Permanganat Dan Katalis Tween 80, *Skripsi*, Undana Kupang.
- Sardjono, R. E., 2001, Sintesis 4,10,16,22-Tetrametoksikaliks[4]Arena dari Minyak Adas, *Jurnal Pengajaran MIPA*, vol. 2, no. 1 juni 2001.
- Sardjono, R. E., Dwiyantri, G., Aisyah, S., dan Khoerunnisa, F., 2008, Sintesis Kaliks[4]Resorsinarena Dari Minyak Kayu Manis dan Penggunaannya Untuk Ekstraksi Fasa padat Logam Berat Hg(II) dan Pb(II), *Jurnal Pengajaran MIPA*, vol. 12, no. 2 Desember 2008.
- Sardjono, R. E., Jumina, Nurwahidin, A. W., Taufik, Sastrohamidjojo and Santosa, S. J., 2008, Adsorption Characteristics of Pb(II) onto C-4-Hydroxy-3-Methoxy PhenylCalix[4] Resorcinarene in Batch and Fixed Bed Column Systems, *Proceeding of The International Seminar on Chemistry*, Jatinangor, pp. 419-425.
- Suharso, B., dan Aprilia, L., 2013, Pengaruh Senyawa turunan Kaliksarean Dalam Menghambat Pertumbuhan Kerak Kalsium Karbonat (CaCO_3), *Prosiding Semirata FMIPA Universitas Lampung*.
- Utomo, S. B., Jumina and Wahyuningsih, T. D., 2009, The Adsorption Of Pb(II) And Cr(III) BY Polypropylcalix[4]Arena Polimer, *Indonesia Journal Chemistry*, vol. 9, no. 3, pp. 437-444.