

höhere Spannungsenergie als 2; b) 15 ist besser stabilisiert (ein Allyl- und ein Pentadienyl-Fragment) als 17 (zwei Allyl-Fragmente).

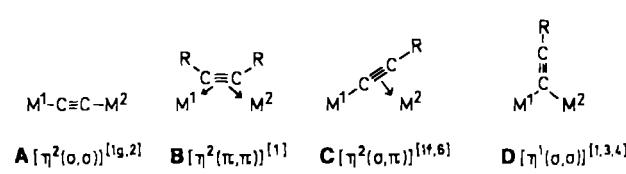
Eingegangen am 28. Juni 1989 [Z 3415]

- [1] Wir schlagen für Tricyclo[3.3.0.0^{3,7}]octan den Trivialnamen „Stellan“ vor. Die Methylen-Derivate heißen dann: 1 pseudo-*para*-Stelladien, 2 pseudo-*ortho*-Stelladien, 3 Stellatrien und 4 Stellatetraen.
 - [2] B. Kissler, R. Gleiter, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 185; R. Gleiter, B. Kissler, *ibid.* 28 (1987) 6151.
 - [3] R. Gleiter, B. Kissler, C. Ganter, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1252.
 - [4] M. Nakazaki, K. Naemura, H. Harada, H. Narutaki, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 3470.
 - [5] G. Buono, *Synthesis* 1981, 872.
 - [6] R. R. Sauers, J. A. Whittle, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 3579; R. R. Sauers, K. W. Kelly, *ibid.* 35 (1970) 498, R. R. Sauers, W. Schinski, M. M. Mason, *Tetrahedron Lett.* 1969, 79.
 - [7] J. C. Collins, *Tetrahedron Lett.* 1968, 3363.
 - [8] Für 12, 13 und 14 wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.
 - [9] B. Kissler, unveröffentlichte Ergebnisse.
 - [10] Die zentralen Bindungen in 3 sind nach MINDO/3-Rechnungen 1.61 Å lang.
 - [11] J. J. Gajewski, Serena Software, Bloomington, IN, USA.
 - [12] Wir sind Professor Klärner, Bochum, für hilfreiche Anregungen dankbar.

Triorganoblei-Kationen, stabilisiert durch side-on-Koordination an die C≡C-Bindung in Alkinylboraten **

Von Bernd Wrackmeyer*, Klaus Horchler und Roland Boese

Die vielfältige Koordinationschemie der $C\equiv C$ -Bindung (vgl. Schema 1) ist besonders für Übergangsmetalle gut dokumentiert^[1]. Bei Hauptgruppenelementen begegnen uns neben der η^1 -Bindung in $L_nM-C\equiv C-R$ ^[2] vorwiegend Dimere [z. B. $(R_2M-C\equiv C-Ph)_2$ mit $M = Be^{[3\text{ a}]}$, $Al^{[3\text{ b}]}$, $Ga^{[3\text{ c}]}$] und fließendem Übergang zwischen den Strukturtypen **C** und **D**^[3 d], oligomere Lithiumalkinide^[4] (Typ **D**) oder ionische Acetylide (z. B. CaC ,^[5]). Es gibt wenige Verbindun-

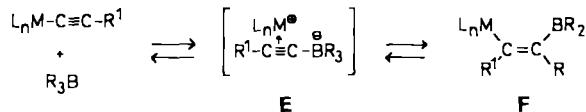


Schema 1.

gen, in denen der Alkinid-Ligand ein Übergangs- und ein Hauptgruppenelement wie in **C** oder **D** verbrückt^[6], und bisher ist eine derartige Verbrückung von unterschiedlichen Hauptgruppenelementen unbekannt.

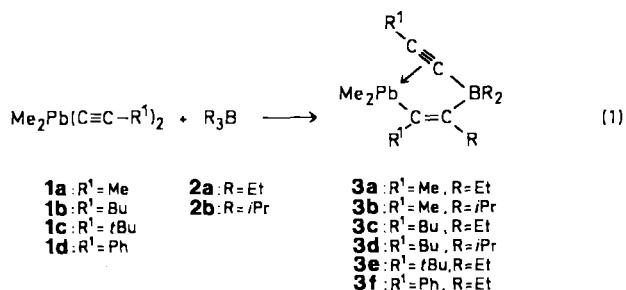
Bei vielen Reaktionen der Alkinide $L_nM - C \equiv C - R^1$ mit Triorganoboranen wird die M-Alkinyl-Bindung gespalten (Schema 2). Als Zwischenstufe auf dem Weg zu F wurde eine Struktur E vorgeschlagen^[7], die an Alkinylborate erinnert.

Im mit **C** vergleichbaren Typ **E** ist das kationische Fragment side-on an die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung koordiniert.



Schema 2. $L_nM = Me_3Si, Me_3Sn, Me_3Pb, (Et_3P)_2(Me-C\equiv C)Pt$; R = Alkyl; $R^1 = H, \text{Alkyl, Aryl, } L_nM$.

Wir konnten nun bei der Reaktion von Bis(alkinyl)dime-thylplumbanen **1** mit Trialkylboranen **2** [Gl. (1)] die zu E



analogen Zwischenstufen **3** in Lösung NMR-spektroskopisch nachweisen (vgl. Tabelle 1); zusätzlich haben wir **3b**^[8] röntgenstrukturanalytisch charakterisiert^[9] (Abb. 1).

Tabelle 1. ^{13}C [$J(\text{Pb}^{207}\text{Pb}^{13}\text{C})$]-, ^{11}B - und ^{207}Pb -NMR-Daten [a] der Produkte **3a**, **3b** und **6–8**

	3a [b]	3b	6	7	8
Pb—C=	146.1 [640.9]	147.1 [672.7]	150.7 [660.0]	144.0 [379.3]	141.7 [462.1]
B—C=	181.4 [~ 260(br)]	184.0 (br)	177.7 (br)	164.9 (br)	163.8 (br)
Pb—Me	19.6 [60.5]	18.1 [105.7]	20.8 [74.1]	- 1.4 [c]	2.9 [119.4]
B—R	18.8, 13.0 (br)	20.5, 22.4 (br)	17.9, 21.0 22.6 [d] (br) 21.2 [d]	26.2, 20.8 (br)	26.6, 19.8 (br)
B—C≡C—	108.7, 106.6 (br) [28.0]	107.0, 108.5 (br) [30.0]	- [e]	-	-
B—C≡C—R ¹	4.2 [10.9]	4.1 [10.0]	--	--	--
=C—R ¹	22.5 [307.4]	26.2 [316.6]	27.2 [278.0]	23.5 [93.7]	24.3 [126.5]
=C—R	28.4, 14.5 [262.7] [28.9]	36.2, 22.1 [304.1] [20.7]	34.2, 21.7 [281.2] [22.9]	31.1, 23.0 [113.4] [10.4]	32.0, 22.6 [136.2] [9.8]
<i>B</i>	- 8.6	- 2.6 [f]	8.2	76.5	85.2
<i>Pb</i>	722.7	667.2 [f]	664.1	- 195.0	- 121.8

[a] 10–15proz. Lösungen in C₆D₆, Bruker AC 300, 26–28 °C; δ-Werte gegen Me₄Si (¹³C) [δ(C₆D₆) = 128.0], Et₂O–BF₃ (¹¹B) und Me₄Pb (²⁰⁷Pb), jeweils extern; Kopplungskonstanten ⁿJ(²⁰⁷Pb¹³C) in Hz; (br) kennzeichnet breite ¹³C-NMR-Signale Borggebundener Kohlenstoffatome. [b] in [D₆]Toluol bei – 20 °C [δ(C₄D, CD₃) = 20.4]. [c] Breites Signal, da bei Raumtemperatur die Ringinversion bezüglich der NMR-Zeitskala langsam ist. [d] Die Methylengruppen sind diastereotop. [e] δ¹³C(OMe) = 51.7 [3.3]. [f] Zugabe von Pyridin (Verhältnis 3 b/Pyridin 1/1.5): δ¹¹B = – 6.3; δ²⁰⁷Pb = 464.0 (25 °C), 417 (0), 384 (– 20), 363 (– 40), 353 (– 60).

An die erste Stufe der Reaktion (Bildung von **4** analog zur Umwandlung von **E** in **F**) schließt sich die rasche intramolekulare Übertragung des Alkinylrestes vom Blei- zum Bor-atom an. Dabei entstehen das Alkinylborat-Anion und das Triorganoblei-Kation entsprechend der Grenzstruktur **5**.

[*] Prof. Dr. B. Wrackmeyer, Dipl.-Chem. K. Horchler
 Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
 Postfach 101251, D-8580 Bayreuth

Dr. R. Boese
Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule
Universitätsstraße 5-7 D-4300 Essen 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

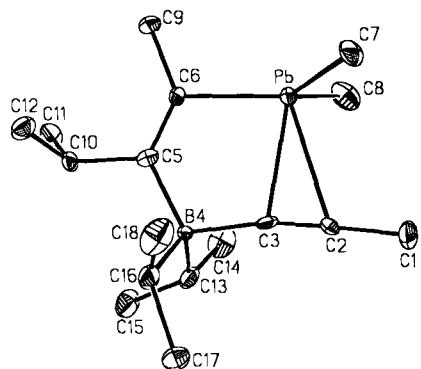
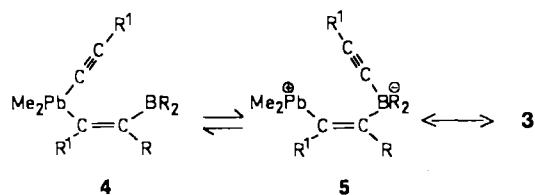


Abb. 1. Struktur von **3b** im Kristall (die Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^{\circ}$]: Pb-C2 2.648(6), Pb-C3 2.467(6), Pb-(Mittelpunkt C2, C3) 2.487, Pb-C6 2.203(3), Pb-C7 2.222(7), Pb-C8 2.206(7), C1-C2 1.481(10), C2-C3 1.210(10), C3-B4 1.640(10), B4-C5 1.648(8), C5-C6 1.334(9), C6-Pb-C3 81.3(2), C6-Pb-C2 108.3(2), C6-Pb-C7 123.7(2), C6-Pb-C8 118.6(3), C7-Pb-C8 113.4(3), C1-C2-C3 177.3(7), C6-Pb-(Mittelpunkt C2, C3) 96.5, C8-Pb-(Mittelpunkt C2, C3) 99.1, C2-C3-B4 169.5(6), C3-B4-C5 111.2(5), B4-C5-C6 125.6(6), C5-C6-Pb 115.6(4), B4-C3-Pb-C6 6.8, C3-C2-Pb-C6 5.8, C3-B4-C5-C6 3.8, B4-C5-C6-Pb 2.7.

(Schema 3). Das kationische Zentrum in **5** wird durch die asymmetrische side-on-Koordination des nunmehr verzerrt tetraedrisch umgebenen Bleiatoms an die $C \equiv C$ -Bindung stabilisiert, wodurch ein insgesamt nahezu planarer Ring



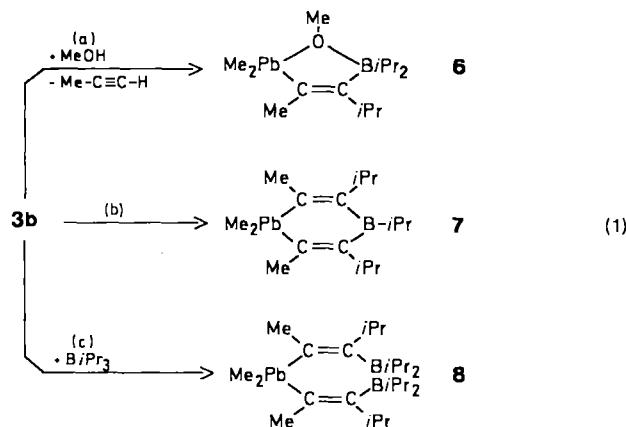
Schema 3.

entsteht. Damit finden die früher entwickelten mechanistischen Vorstellungen über die 1,1-Organoborierung^[7] eine experimentelle Bestätigung, die sowohl für andere 1,1-Borierungsreaktionen^[10] als auch für zahlreiche Umsetzungen von Alkinyltriorganoboraten mit Elektrophilen^[11] Modellcharakter haben sollte. Die relative Stabilität der zwitterionischen Zwischenstufe (Typ E) als Funktion der Gruppen L, M, R¹ und R erklärt dann die in anderem Zusammenhang beobachtete Reversibilität (Rückreaktion von F zu E und zu den Ausgangsprodukten) der 1,1-Organoborierung^[7b].

Qualitativ wird **3** bereits durch die ^{207}Pb -NMR-Spektren der Reaktionslösungen nachgewiesen ($\delta^{207}\text{Pb} \approx 630$ –750, verschoben um ca. 600 bis 800 ppm zu höheren δ -Werten gegenüber Tetraorganoplumbanen^[12]). Die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte finden sich im typischen Bereich^[13] für tetrakoordiniertes Bor, und die $\delta^{13}\text{C}(C \equiv C)$ -Werte sind charakteristisch für die $B-C \equiv C-R^1$ -Gruppe mit dem breiten ^{13}C -NMR-Signal^[13] für das an Bor gebundene Kohlenstoffatom. Die übereinstimmende Lage der ^{13}C - und ^{207}Pb -NMR-Signale von **3b** in Lösung und im Festkörper^[14] zeigt, daß die wesentlichen Strukturmerkmale auch in Lösung erhalten bleiben.

Die Verbindungen **3** zersetzen sich beim Erwärmen auf $> 40^\circ\text{C}$ (**3a** bereits bei 10–20°C unter Abscheidung von Blei) und sind sehr reaktionsfreudig. So reagiert **3b** mit Me-

thanol zu **6**^[15a], lagert sich intramolekular in **7** um^[15b] und liefert mit weiterem Triisopropylboran die Verbindung **8**^[15c] [Gl. (2a)–(2c)]. Der elektrophile Charakter des Bleiatoms wird in der Wechselwirkung von **3b** mit Pyridin deutlich.



Im ^{207}Pb -NMR-Spektrum des Assoziats ist das Signal für den ^{207}Pb -Kern um > 200 ppm hochfeldverschoben.

Die glatte Entstehung von **8** bestätigt, daß die Bildung von **3** reversibel ist. Bei den Reaktionen von Bis(alkinyl)dime-thylstannananen **1**, Sn statt Pb, mit BR_3 lassen sich mit Ausnahme von $R^1 = t\text{Bu}$ und $R = Et$ ^[16a] keine Zwischenstufen nachweisen, sondern es werden Folgeprodukte erhalten, die beispielsweise **7**^[16b] und **8**^[16c] entsprechen.

Eingegangen am 5. Juli 1989 [Z 3426]

CAS-Registry-Nummern:

- 1a**, 35369-90-5; **1b**, 123100-83-4; **1c**, 123100-84-5; **1d**, 123100-85-6; **2a**, 97-94-9; **2b**, 1776-66-5; **3a**, 123100-89-0; **3b**, 123100-90-3; **3c**, 123100-91-4; **3d**, 123100-92-5; **3e**, 123100-93-6; **3f**, 123100-94-7; **6**[B^{III}], 123100-88-9; **6**(Chelat), 123100-95-8; **7**, 123100-86-7; **8**, 123100-87-8; ^{207}Pb , 14119-29-0; ^{11}B , 14798-13-1.

- [1] a) R. Nast, *Coord. Chem. Rev.* 47 (1982) 89; b) A. J. Carty, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 113; c) G. Consiglio, F. Morandini, *Chem. Rev.* 87 (1987) 761; d) E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Braunstein, *Coord. Chem. Rev.* 65 (1985) 219; e) G. Erker, W. Frömling, R. Mynott, B. Gabor, C. Krüger, *Angew. Chem. 98* (1986) 456; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 463; f) P. M. Fritz, K. Polborn, M. Steinmann, W. Beck, *Chem. Ber.* 122 (1989) 889; g) H. Ogawa, K. Onitsuka, T. Joh, S. Takahashi, Y. Yamamoto, N. Yawasaki, *Organometallics* 7 (1988) 1257.
[2] a) B. Schubert, U. Behrens, E. Weiss, *Chem. Ber.* 114 (1981) 2640; b) A. Meller, W. Maringele, G. Elter, D. Bromm, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *ibid.* 120 (1987) 1437.
[3] a) N. A. Bell, I. W. Nowell, H. M. M. Shearer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 147; b) G. D. Stucky, A. M. McPherson, W. E. Rhine, J. J. Eisch, J. L. Considine, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 1941; c) B. Teale, W. H. Ilsley, J. P. Oliver, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2335; d) P. N. V. P. Kumar, E. D. Jemmis, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 125.
[4] M. Geissler, J. Kopf, M. Schubert, E. Weiss, W. Neugebauer, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* 99 (1987) 569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 587.
[5] N.-G. Vannerberg, *Acta Chem. Scand.* 15 (1961) 769; *ibid.* 16 (1962) 1212.
[6] A. Sebald, B. Wrackmeyer, C. R. Theocaris, W. Jones, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1984) 747.
[7] a) B. Wrackmeyer, *Rev. Silicon Germanium Tin Lead Compds.* 6 (1982) 75; b) B. Wrackmeyer in S. Hermanek (Hrsg.): *Boron Chemistry*, World Scientific, Singapur 1987, S. 387–415; c) B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* 364 (1989) 331; d) *Organometallics* 3 (1984) 1; e) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1988) 1624.
[8] Herstellung von **3** (exemplarisch für **3b**): Eine Lösung von 1.96 g (6.2 mmol) **1a** in 25 mL Hexan/Benzol (3/1) wird auf -40°C gekühlt, mit 0.88 g (6.3 mmol) **2b** versetzt und unter Röhren langsam auf Raumtemper-

- ratur gebracht. Lösungsmittel und Spuren von überschüssigem **2b** werden im Vakuum entfernt. Der verbleibende farblose, kristalline Rückstand wird aus wenig Hexan umkristallisiert. Ausbeute an **3b**: 2.75 g (97%); Zers. 50 °C. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{H})$ [$J(\text{H}^{207}\text{Pb}^1\text{H})$] = 0.88 [26.5] s, (6H; PbMe_2), 1.23 m, 1.29 d, 1.35 d (14H; BPr_2), 1.46 [10.0] s (3H; $\equiv\text{C}-\text{Me}$), 1.86 [218.5] s (3H; $=\text{C}-\text{Me}$), 2.87 [30.0] sept, 1.39 [12.4] d (7H; $=\text{C}-i\text{Pr}$). $\delta(\text{H}^{207}\text{Pb})/\delta(\text{H}^{11}\text{B})$ **3c**: 751.0/-8.2; **3d**: 715.0/-3.1; **3e**: 632.0/-3.2; **3f**: 668.0/-5.7.
- [9] Röntgenstrukturanalyse von **3b** bei 110 K: monoklin, $P2_1/n$, $a = 8.961$ (2), $b = 15.065$ (2), $c = 14.328$ (2) Å, $\beta = 103.78$ (1)°, $V = 1878.7$ (5) Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.610 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 90.4 \text{ cm}^{-1}$, MoK_{α} -Strahlung (Graphit-Monochromator); 4286 unabhängige Intensitäten, davon 3766 mit $F_0 \geq 4 \cdot \sigma(F_0)$, $2^\circ \leq 20 \leq 55^\circ$, empirische Absorptionskorrektur, min./max. Transmission 0.45/1.00, 221 Parameter, $R = 0.040$, $R_w = 0.038$. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54078, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] a) H. Klusik, C. Pues, A. Berndt, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1042; b) R. J. Binnewirtz, H. Klingenberg, R. Welte, P. Paetzold, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1271.
- [11] a) R. Köster, *Pure Appl. Chem.* 49 (1977) 765; b) A. Pelter, *Chem. Soc. Rev.* 11 (1982) 191; c) A. Suzuki, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 178; d) K. K. Wang, K.-H. Chu, Y. Lin, J.-H. Chen, *Tetrahedron* 45 (1989) 1105.
- [12] B. Wrackmeyer, K. Horchler, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* 22, im Druck.
- [13] a) B. Wrackmeyer, R. Köster in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie*, Band XIII/3/c, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1984, S. 377–611; b) B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* 20 (1988) 61.
- [14] 75.5 MHz- ^{13}C - und 62.8 MHz- ^{207}Pb -CP/MAS-NMR-Spektren (Bruker MSL 300) von **3b**; wir danken Frau Dr. A. Sebald für die Messungen.
- [15] a) 6: Nach 12 h bei Raumtemperatur in Hexan erhält man aus **3b** und Methanol (im Verhältnis 1/1.5) nach Entfernen aller flüchtiger Anteile **6** als farbloses Feststoff (Zers. 82 °C). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{H})$ [$J(\text{H}^{207}\text{Pb}^1\text{H})$] = 0.87 [33.5] s (6H; PbMe_2), 1.05 m, 1.09 d (14H; BPr_2), 2.02 [204.7] s (3H; $=\text{C}-\text{Me}$), 2.79 sept, 1.26 [10.0] d (7H; $=\text{C}-i\text{Pr}$), 3.20 [6.2] s (3H; OMe); b) 7: Hält man eine Lösung von **3b** in Hexan 4 h bei 65 °C, entsteht eine gelbliche trübe Lösung und Blei. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels und flüchtiger Anteile im Vakuum bleibt ein gelbes Öl, das zu etwa 85 % aus **7** besteht (Rest: nicht identifizierte organische Produkte). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{H})$ [$J(\text{H}^{207}\text{Pb}^1\text{H})$] = 0.78 [56.0] br s (6H; PbMe_2), 1.70 sept, 1.08 d (7H; $\text{B}-i\text{Pr}$), 2.22 [94.3] s (6H; $=\text{C}-\text{Me}$), 2.84 [7.2] sept, 1.21 [4.1] d (14H; $=\text{C}-i\text{Pr}$); c) 8: Wird eine Lösung von **3b** in Hexan in Gegenwart von **2b** im Überschub 24 h bei Raumtemperatur gerührt, entsteht quantitativ **8**, das nach Entfernen aller flüchtiger Komponenten als ölige farblose Flüssigkeit anfällt. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{H})$ [$J(\text{H}^{207}\text{Pb}^1\text{H})$] = 0.63 [46.3] s (6H; PbMe_2), 1.41 sept, 1.09 d (28H; BPr_2), 2.19 [102.0] s (6H; $=\text{C}-\text{Me}$), 2.60 sept, 1.08 d (14H; $=\text{C}-i\text{Pr}$).
- [16] a) L. Killian, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* 148 (1978) 137; b) *ibid.* 153 (1978) 153; c) S. Kerschl, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1037.

BUCHBESPRECHUNGEN

Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezessenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an folgende Adresse senden: Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 101161, D-6940 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

Houben-Weyl. Methoden der Organischen Chemie. Band E13, Teil 1 und 2: Organische Peroxo-Verbindungen. 4. Auflage. Herausgegeben von H. Kropf. Thieme, Stuttgart 1988. Teil 1: XLIV, S. 1–990, geb., ISBN 3-13-218304-0; Teil 2: XX, S. 991–1768, geb., ISBN 3-13-218304-0; Preis für Teil 1 und 2: DM 2200.00 (Subskriptions- und Vorbestellpreis: DM 1980.00)

Die vierte Auflage des „Houben-Weyl“ begann im Jahr 1952 mit Band VIII und dem Artikel „Herstellung und Umwandlung von Peroxyden“ von R. Criegee. Was damals von einem Autor auf 74 Seiten zusammengefaßt werden konnte, ist jetzt zu einem zweibändigen Werk angewachsen, dessen Inhaltsverzeichnis allein 57 Seiten umfaßt. Interessant ist in diesem Zusammenhang das Vorwort von E. Müller in Band VIII: „Wir planen, das neue Werk mit etwa 14 Bänden zu je 700 Seiten im Laufe von 4 Jahren abzuschließen“. Daraus wurden 67 Bände in 34 Jahren, Register- und Erweiterungsbände noch gar nicht mitgerechnet.

Trotz der großen Zahl von 30 Autoren, die zu Band E13 Beiträge geleistet haben, ist es dem Herausgeber H. Kropf gelungen, ein sehr einheitliches Erscheinungsbild zu erreichen, das dem hohen Niveau dieses Standardwerkes angemessen ist. Lobenswert ist auch die Aktualität der neuen Bände: Literatur wurde bis 1987 erfaßt, einige Zitate stammen sogar aus dem Jahr 1988 (Erscheinungstermin 1.12.1988). Die Nomenklatur entspricht weitgehend den IUPAC-Regeln, und neben den SI-Einheiten für physikalische Daten findet man teilweise auch ältere Einheiten mitaufgeführt. Dies führt zu einem unnötigen Aufblättern von Tabellen, wenn z. B. alle Zahlenwerte sowohl in kJ als auch in kcal (in Klammern) angegeben werden. Da Druckangaben in kPa bei Destillationen vermutlich häufig wegen falscher Umrechnung in gängigere Einheiten zu Siedeverzügen oder sonstigen Unglücken führen könnten, wurden alle Werte auch noch in Torr angegeben (diesmal aber die SI-Einheit kPa in Klammern).

Der Aufbau der Bände entspricht weitgehend dem gewohnten Erscheinungsbild des „Houben-Weyl“. Der umfangreichere erste Band enthält ein einführendes Kapitel und die Herstellungsmethoden (Teil A). Umwandlung (Teil B), Peroxo-Verbindungen als Reagentien (Teil C) und Analytik (Teil D) findet man im zweiten Band. Abgerundet wird das Ganze durch einen allgemeinen Teil (Systematik, Struktur, thermochemische Daten, natürliches Vorkommen, Sicherheitsmaßnahmen und Toxikologie), der Teil A vorangestellt ist, und ein umfangreiches Register am Ende von Band 2.

Die im einleitenden Kapitel beschriebene Systematik der Peroxo-Verbindungen ist bis zu einem gewissen Grad willkürlich. Peroxo-Verbindungen enthalten danach die charakteristische Gruppe $-\text{O}-\text{O}-$, die bei den organischen Peroxiiden über mindestens ein C-Atom (oder ein X-Atom an einem C-Atom) gebunden ist. Nach dieser Definition zählen Carbonyloxide nicht zu den Peroxiiden und werden auch nicht